



Modélisation et simulation du rotomoulage réactif du polyuréthane

Abdelmoumen Hamidi

► To cite this version:

Abdelmoumen Hamidi. Modélisation et simulation du rotomoulage réactif du polyuréthane. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2015. Français. NNT : 2015ENAM0016 . tel-01337611

HAL Id: tel-01337611

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01337611>

Submitted on 27 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432 : Science des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech
T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers
Spécialité “ Mécanique et Matériaux ”

présentée et soutenue publiquement par

Abdelmoumen HAMIDI

le 09 septembre 2015

Modélisation et simulation du rotomoulage
réactif du polyuréthane

Directeur de thèse : **Abbas TCHARKHTCHI**

Co-encadrement de la thèse : **Sofiane KHELLADI**

Jury

Mme. Patricia KRAWCZAK, Professeur, TPCIM, Mines Douai
Mme. Noëlle BILLON, Professeur, CEMEF, MinesParisTech-Sophia Antipolis
M. Yvan CHALAMET, Maître de Conférences (Hdr), IMP-UJM, Université Jean Monnet
M. Jérôme FORTINEAU, Maître de Conférences, GREMAN, INSA Blois
M. Fabien NONY, Docteur, CEA Le Ripault
M. Riadh ATA, Docteur, EDF Chatou
M. Abbas TCHARKHTCHI, Professeur, PIMM, Arts et Métiers Paristech
M. Sofiane KHELLADI, Professeur, Dynfluid, Arts et Métiers Paristech

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur
Co-Directeur

**T
H
È
S
E**

Remerciements

Après trois années de recherche, voilà que je ressens enfin la satisfaction d'un objectif accompli. Ce travail de recherche, m'a permis de développer des connaissances et des compétences qui dépassent bien à des égards le cadre solitaire tracé par cette thèse. Ce travail était l'occasion de connaître plusieurs personnes. Certaines ont influencé directement mes avancements avec intérêt et compréhension, d'autres m'ont encouragée et soutenue moralement.

Je souhaite d'abord, adresser ma plus sincère gratitude à mes chers directeurs de thèse Mr Abbas TCHARKHTCHI et Mr Sofiane KHELLADI qui, malgré un agenda chargé de lourdes responsabilités, ont su trouver le temps pour me guider dans les méandres de la recherche. La disponibilité de leurs enseignements riches m'a facilité la tâche à bien des égards.

J'ai été extrêmement touchée par leurs qualités humaines d'écoute, de compréhension et de complaisance. Que ces modestes mots soient témoins de mon infinie reconnaissance et de ma respectueuse admiration.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Mme Patricia KRAWCZAK, Professeur à l'Ecole de Mines de Douai, qui m'a fait l'honneur de présider ce Jury. Merci également à Mme Noëlle BILLON, Professeur à l'Ecole de Mines de Paris et à Mr Yvan CHALAMET Maître de Conférence (HdR) à l'université Jean Monnet qui ont accepté de participer au jury en tant que rapporteur. Je remercie aussi Mr Jérôme Fortineau Maître de conférences (HdR) à l'INSA Blois, Fabien NONY Docteur au CEA Le Ripault et Riadh ATA docteur au EDF Chatou pour leur participation au jury.

Tous mes remerciements au Mme Sedigheh FARZANEH Docteur au laboratoire PIMM des Arts et Métiers ParisTech pour ses conseils précieux et un grand merci à Lounès Illoul qui m'a appris énormément sur les méthodes numériques et aux techniques de programmation, sans oublier mon frère Abdallah elheritssi Sofiane.

Que le directeur Mr Gilles REGNIER trouve ici l'expression de ma sincère gratitude de m'avoir accueilli au sein du laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM), ainsi que Mr Farid BAKIR directeur du laboratoire du Dynfluid.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin, un merci tout particulier à Farida, Mohammedali, Michel, Amine, Sara, Bardia, Nousine,

Tetiana, Soufyane, khalil, amine, hassan, Takfarinas, azam tarik, Joseph, salah, Odile ANGELE, Alain GAUDY, Michael BARBIN et à Albert LUCAS .

Merci à Mohamed Kecib, Zitouni Djamila, Hadj miliani pour leur soutien et encouragements.

Je remercie mes très chers parents, Mohamed et Aicha, qui ont toujours été là pour moi, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier ».

Je remercie mes sœurs Malika et Djamila et mes frères Abdelkader et Djilali pour leur encouragement.

Un grand merci à Mohamed Kecib, Zitouni Djamila, Hadj miliani, hichem, tedjini, attaf, zidour, nacef, djarboua, belhadji, fateh.

Merci particulier à Ma chère belle-mère Aicha, pour leur soutien et encouragements.

A ma femme Karima, pour son soutien et ses mots m'ont toujours aidé à dépasser les moments difficiles. Il n'y pas de mots suffisamment forts pour lui exprimer ma gratitude. Je la remercie énormément pour la compréhension, la patience et l'amour dont elle a fait preuve durant ces années. Je me dois donc de lui dédier personnellement ce travail. Merci aussi à mes trois princesses : Meriem, Lina et Sirine qui ont dû supporter les états d'âme d'un Papa qui partait toujours lancer des « manip » et qui revenait fatigué. Leur sourire insouciant m'a toujours redonné courage et faire disparaître mes soucis et le stress de la thèse.

J'en arrive à mes derniers mots qui sont ceux révélant mes plus profonds remerciements. Elles sont adressées à mes responsables en Algérie et en premier M. Hadji Zerhouni, pour la confiance qu'il m'a accordée pour poursuivre mes études et pour l'intérêt qui porte à la formation et à la recherche, Mr Abba Abdelhamid, pour ses encouragements et sa confiance.

Merci à tous

Publications dans des revues internationales:

1. Hamidi, A., Khelladi, S., Illoul, L., Shirinbayan, M., Bakir, F., & Tcharkhtchi, A. (2015). Modelling surface tension with smoothed particle hydrodynamics in reactive rotational moulding. *Computers & Fluids*, 118, 191-203.
2. Hamidi, A., Farzaneh, S., Nony, F., Ortega, Z., Khelladi, S., Monzon, M., F. Bakir & Tcharkhtchi, A. (2015). Modelling of sintering during rotational moulding of the thermoplastic polymers. *International Journal of Material Forming*, 1-12.
3. Hamidi, A., Khelladi, S., Shirinbayan, M., Bakir, F., & Tcharkhtchi, A. Implementation of surface tension force in fluid flow during reactive rotational molding. *International Journal of Material Forming*, 1-18 (article in press)

Table des matières

Introduction générale	7
CHAPITRE I:Etude bibliographique	10
I.1.Rotomoulage : description du procédé.....	11
I.1.1.Rotomoulage conventionnel	11
I.1.2.Rotomoulage réactif.....	13
I.2.Mise en œuvre d'un modèle du rotomoulage réactif.....	15
I.3.Modélisation des procédés de plasturgie	18
I.3.1.Modèle physique	20
I.3.2.Travaux antérieurs.....	23
I.4.Etude et modélisation du système réactif Polyols Isocyanates	27
I.4.1.Polyuréthanes.....	27
I.4.1.1.Isocyanates	28
I.4.1.2.Polyols	29
I.4.1.3.Allongeurs de chaînes	30
I.4.1.4.Catalyseurs	30
I.4.2.Modèles cinétiques dédiés aux polyuréthanes thermodurcissables	32
I.4.3.Méthodes expérimentales du suivi cinétique	37
I.5.Phénomènes physico-chimiques des polymères	38
I.5.1.Gélification	38
I.5.2.Vitrification	39
I.5.2.Diagramme Temps-Température-Transformation isotherme (TTT).....	40
I.5.3.Diagramme Temps-Température-Transformation anisotherme (CHT)	41
I.5.4.Modélisation rhéocinétique	42
I.5.4.1.Modèles mécanistiques.....	43
I.5.4.2.Modèles empiriques.....	44
CHAPITRE II:Matériaux et méthodes	45
II.1.Matériaux	46
II.2.Méthodes d'analyse	46
II.2.1.Analyse enthalpique différentielle	46
II.2.2.Analyses rhéologiques.....	47
II.2.3.Rotomoulage	48
CHAPITRE III:Résultats expérimentaux et discussion	50
III.1.Suivi cinétique de la réticulation par DSC	51

III.2.Analyses rhéologiques.....	58
III.2.1.Modèle rhéocinétique adopté	62
III.2.1.Effet du taux de cisaillement sur la viscosité	64
III.3.Profil thermique	68
III.4.Synthèse de l'étude expérimentale	69
CHAPITRE IV:Simulation numérique du procédé du rotomoulage réactif	71
IV.2.Principe de la méthode SPH.....	72
IV.2.1.Choix du noyau.....	73
IV.2.2.Approximation discrète du schéma d'interpolation	74
IV.3.Discrétisation du système d'équations par SPH	75
IV.3.1.Equation de conservation de masse	75
IV.3.2.Equation de conservation de quantité de mouvement	76
IV.3.3.Equation de conservation d'énergie	77
IV.3.3.Equation d'état.....	78
IV.4.Recherche des particules voisines	78
IV.5.Conditions aux limites	79
IV.6.Déplacement des particules.....	81
IV.7.Avance en temps.....	82
IV.8.Modèle rhéocinétique.....	83
IV.9.Organisation du solveur SPH.....	83
IV.9.1.Construction du domaine d'étude	83
IV.9.2.Organigramme du code SPH	84
IV.9.3.Traitement des résultats	85
CHAPITRE V:Implémentation des effets de tension de surface et effets viscoélastiques	88
V.1.Introduction	89
V.2.Modélisation des effets de tension de surface	91
V.2.1.Etat de l'art.....	92
V.2.2.Modèle de tension de surface adopté	95
V.2.2.1.Détection des particules d'interface	96
V.2.2.2.Reconstruction d'interface en deux dimensions	105
V.2.2.3.Reconstruction d'interface en trois dimensions	109
V.2.2.4.Validation du modèle de tension de surface en 2D.....	112
V.2.2.5. Validation du modèle de tension de surface en 3D	119
V.2.2.6.Simulation du rotomoulage réactif en 2D.....	121

V.2.2.7.Simulation du rotomoulage réactif en 3D.....	126
V.3.Modélisation d'un écoulement de fluide non-newtonien.....	127
V.3.1.Travaux antérieurs	128
V.3.2.Modèle adopté.....	128
V.3.3.Simulations de l'écoulement d'un fluide non-newtonien lors du rotomoulage.....	130
V.4.Simulation du liner du réservoir du gaz naturel en 3D	134
Conclusions générales et perspectives	136
Références bibliographiques	140

Liste des figures

Figure 1: Les différentes phases de rotomoulage des poudres.	11
Figure 2 : Etapes principales du rotomoulage réactif.	13
Figure 3: Phénomènes physico-chimiques mis en jeu au cours du rotomoulage réactif [30].	16
Figure 4: Différents régime d'écoulement lors du rotomoulage réactif.	17
Figure 5: Simulation 2D du rotomoulage réactif par la méthode des volumes finis pour une viscosité de 0,1 Pa.s, à $t=3$ s[30].	24
Figure 6 : Simulation 2D du rotomoulage réactif par la méthode SPH : variation de la masse volumique (a) et du gradient thermique (b) au cours de l'écoulement à $t=3,5$ s [30].	25
Figure 7: Résultats SPH pour le cylindre 3D (400 000 particules) [52].	26
Figure 8: Domaines d'utilisation du polyuréthane[57].	27
Figure 9: Ensemble des réactions impliquant isocyanate[60].	28
Figure 10: Exemple de synthèse des polyols polyéther.	29
Figure 11: Exemple de synthèse des polyols polyester.	30
Figure 12 : Mécanisme réactionnel entre NCO/OH catalysés par : (a) et (b) amine tertiaires [72,73], (c) et (d) catalyseurs organométalliques [74].	31
Figure 13: Confrontation expérience (points) - modèle multiréactions (traits pleins) à 16°C/mn [93].	37
Figure 14: Les différents critères pour la détermination expérimentale du point de gel.	39
Figure 15: Diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) théorique [102].	41
Figure 16: Diagramme de transformation dynamique d'un système amine aromatique [102].	41
Figure 17: Diagramme CHT du système réactif polyol-isocyanates [27].	42
Figure 18: Rhéomètre ARES.	47
Figure 19: mesure de la viscosité en mode plan-plan.	48
Figure 20: Machine de rotomoulage LAB 40.	49
Figure 21: Représentation du moule cylindrique.	49
Figure 22: Thermogramme 5°C/min.	51
Figure 23: Evolution du flux de chaleur avec la température en mode anisotherme.	52
Figure 24: Méthodologie de calcul du taux de conversion en mode anisotherme.	54
Figure 25: Evolution de la conversion chimique en fonction de la température en mode anisotherme.	54
Figure 26: Evolution de la conversion chimique en fonction de la température en mode anisotherme.	55
Figure 27: Mécanisme réactionnel par effet autocatalytique (a) alcool (b) uréthane [117,118].	57
Figure 28: Evolution du taux d'avancement avec la température (mode anisotherme). Résultats numériques (traits pleins) – Résultats expérimentaux (trait discontinu).	58
Figure 29: Evolution de la viscosité à différentes vitesses de chauffe.	59
Figure 30: Influence de la fréquence de cisaillement sur la viscosité à 15°C/min.	60
Figure 31: Evolution du facteur de perte au cours du temps à 10°C/min.	60
Figure 32: Evolution des modules élastique et visqueux à une vitesse de chauffe 5°C/min et à différentes fréquences.	61
Figure 33: Confrontation modèle (-) expérience (■). Evolution de la viscosité en fonction du taux d'avancement de la réaction à 5°C/min.	63
Figure 34: variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement.	65
Figure 35: variation de la viscosité en fonction de la température.	66
Figure 36: variation de la viscosité en fonction du taux de conversion.	66
Figure 37: Confrontation modèle - expérience. Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement.	67
Figure 38: Confrontation modèle - expérience. Evolution de la viscosité en fonction de la température.	67
Figure 39: Confrontation modèle - expérience. Evolution de la viscosité en fonction du taux de conversion.	68
Figure 40: Superposition diagramme t-T et variation de la viscosité à 7°C/min.	69
Figure 41: Approximation d'une particule a, à l'aide des particules se trouvant dans le domaine de la fonction kernel représentée par un cercle de rayon k_h	75
Figure 42: Recherche des voisins par l'algorithme linked-list.	79
Figure 43: Schéma d'adhésion des particules.	81
Figure 44: Génération du domaine d'étude par maillage sous gambit.	84
Figure 45: Génération du domaine d'étude par maillage sous gambit.	85
Figure 46: Génération du domaine d'étude par maillage sous gambit.	86
Figure 47: Traitement des résultats avec Paraview®.	87
Figure 48: Formation des agglomérats de particules et des irrégularités à la surface interne du moule. Le moule est représenté en rouge, la matière adhérente en blanc.	90

Figure 49: Phénomène de tension de surface.	92
Figure 50: Détermination des particules d'interface par un scan conique [163].	94
Figure 51: Les différentes étapes de la modélisation de la force de tension de surface.	96
Figure 52: Illustration de la méthode de détection des particules d'interface(a) particule d'interface, (b) particule du fluide	97
Figure 53: Détection des particules d'interface pour un moule cylindrique en 2D. Le moule est représenté en bleu, le fluide en vert et l'interface en couleur rouge.	98
Figure 54: Détection des particules d'interface pour un moule en forme de pale d'hélice en 2D. Le moule est représenté en bleu, le fluide en vert et l'interface en rouge.	99
Figure 55: Détection des particules d'interface pour un moule d'hélice à trois pales à différents taux de remplissage. Le moule est représenté en bleu, le fluide en vert et l'interface en couleur rouge.	100
Figure 56: Détection des particules d'interface pour un moule cylindrique tournant autour de son axe principal à différents moments (a) $t=0s$, (b) $t=10s$, (c) $t=20s$, (d) $t=50s$	101
Figure 57: Formes complexes de l'interface à $t=50s$	102
Figure 58: Détection des particules d'interface pour un moule d'une hélice à trois pales tournant autour de son axe principal à différents moments (a) $t=0s$, (b) $t=5s$, (c) $t=10s$, (d) $t=20s$	103
Figure 59: Formes complexes d'interface à différents régimes d'écoulement.	103
Figure 60: Détection de surface air-polymère en 3D. Le moule est représenté en bleu, le fluide en vert et l'interface en couleur rouge.	104
Figure 61: Changement de repère en 2D.	105
Figure 62: Représentation géométrique de la méthode de la moyenne des intersections.	108
Figure 63: Changement de repère en 3D.	109
Figure 64: Position des particules d'un cercle 2D (rayon=0.1) avec le vecteur normal à la surface (obtenu par régression circulaire et interpolation lagrangienne).	113
Figure 65: Courbure à la surface d'un cercle de rayon 0.1 obtenue par interpolation Lagrangienne.	114
Figure 66: Evolution de l'interface au cours de la coalescence des deux grains de polymères.	115
Figure 67: Visualisation de la coalescence.	115
Figure 68: Coalescence des deux grains de polypropylène à $190^{\circ}C$	116
Figure 69: Coalescence de deux grains de PP à $190^{\circ}C$ (diamètre =500 μm) (a) résultats expérimentaux(b) résultats numériques.	117
Figure 70: Effondrement d'une colonne d'eau à différentes périodes.	118
Figure 71: Comparaison entre les mesures expérimentales et les résultats SPH du déplacement du front de la vague.	119
Figure 72: Evolution de la Courbure à la surface d'un cercle de rayon 0.1.	120
Figure 73: Vecteur normal à la surface d'une sphère de rayon $r=0.1$	120
Figure 74: Test de rupture de barrage en 3D.	121
Figure 75: Simulation d'une fabrication d'une pièce cylindrique en 2D par rotomoulage réactif (a) : sans effets de tension de surface (b) avec force de tension de surface.	123
Figure 76: Evolution du polymère adhérent en fonction du temps.	125
Figure 77: Profil du flux de chaleur à différents moments de simulations.	126
Figure 78: Simulation d'une fabrication d'une pièce cylindrique en 3D par rotomoulage réactif.	127
Figure 79: Test de rupture de barrage pour un fluide non-newtonien.	130
Figure 80: Confrontation entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux.	130
Figure 81: simulation de l'écoulement d'un fluide non-newtonien en 2D.	131
Figure 82: Simulation d'une hélice à trois pales.	133
Figure 83: Représentation du liner : photo (à gauche), dessin sous Catia® (à droite).	134
Figure 84: Simulation du réservoir du gaz naturel en 3D.	136

Introduction générale

Le rotomoulage est une technique de mise en œuvre des polymères permettant la fabrication des pièces creuses de petite à grande dimension sans collage ni lignes de soudures. Les avantages de ce procédé sont les coûts remarquablement faibles rendus possibles par le moulage des polymères sans pression et le potentiel élevé de moulage des pièces à géométrie complexe.

Toutefois, cette technique présente certains inconvénients comme un temps de cycle long et un nombre restreint de polymères pourront être transformés par rotomoulage. Actuellement plus de 85% des polymères employés pour le rotomoulage sont des polyéthylènes. Cette difficulté est liée à la viscosité très élevée et à la faible thermostabilité de la plupart de polymères thermoplastiques. Devant un tel problème, le rotomoulage réactif représente une alternative au rotomoulage conventionnel où la synthèse du polymère se réalise au cours de la mise en œuvre de la pièce, permettant ainsi de réduire d'une manière considérable le temps de cycle du procédé et d'élargir le spectre des matériaux mis en œuvre par ce procédé comme les thermodurcissables et les élastomères.

Toutefois, les entreprises de rotomoulage, utilise un savoir-faire empirique ce qui compromet l'utilisation de nouveaux matériaux, en particulier les élastomères et les thermodurcissables. Or de nouvelles applications industrielles, ayant des exigences de productivité, de rendement et de qualité se profilent. Pour répondre à cette exigence, on doit pouvoir maîtriser ce procédé en vue d'optimiser la fabrication des pièces afin de produire des pièces plastiques de haute qualité avec un moindre coût. La simulation numérique constitue la solution idéale pour prédire le comportement du matériau durant sa mise en œuvre d'une part et d'autre part de prédire le comportement du mélange réactionnel à l'aide des modèles mathématiques. Ces équations correspondent à une traduction mathématique de lois de comportement validée généralement expérimentalement. Toutefois, pour un système évolutif, les problèmes sont, en général, beaucoup plus complexes de par, en particulier, le caractère multiphasique des écoulements, les réactions chimiques et le comportement rhéologique des fluides. Ceci nécessite une étude approfondie afin de modéliser tous les aspects du procédé dans le but de maîtriser et ainsi optimiser le procédé.

En somme, l'optimisation du procédé du rotomoulage réactif implique l'étude de trois aspects majeurs :

- La cinétique de la réticulation du polyuréthane en mode dynamique,
- La modélisation de la viscosité en fonction du temps d'avancement de la réaction et en fonction du taux de cisaillement,
- La simulation de l'écoulement du mélange réactionnel en tenant compte des transferts thermiques et des deux aspects cités supra et l'intégration dans les simulations de tous les paramètres intrinsèques du matériau comme la viscoélasticité et les phénomènes d'interface.

Ce travail de thèse intitulé « modélisation et simulation du rotomoulage réactif du polyuréthane » est une collaboration entre deux laboratoires de ENSAM centre de Paris : Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) et le Dynfluid. Il a pour finalité la conception d'un outil de simulation robuste permettant de prédire le comportement du mélange réactionnel et d'optimiser le procédé du rotomoulage. Il devrait aussi offrir une contribution scientifique supplémentaire et originale aux divers travaux déjà effectués dans le domaine de modélisation du procédé du rotomoulage.

Pour ce faire, notre travail a été structuré comme suit :

Nous allons présenter dans le premier chapitre, un état de l'art détaillé du procédé du rotomoulage réactif. Face à la diversité des formulations de polyuréthane, une partie de ce chapitre se focalise plus particulièrement sur cette famille de matériaux où le contrôle et la maîtrise des comportements de ses formulations au cours de la réticulation est mise en évidence, à travers les mécanismes de polymérisation des systèmes Isocyanate/Polyols. De ces mécanismes dépendent les propriétés des pièces finales.

Le deuxième chapitre est consacré quant à lui aux méthodes expérimentales permettant de caractériser l'avancement de la réaction et l'étude rhéologique du mélange réactionnel. Les mesures cinétiques et rhéologiques en mode anisotherme avec interprétations seront exposées dans le troisième chapitre. Dans le même chapitre, nous allons modéliser la cinétique de la réaction en mode dynamique. En parallèle, nous avons établi des lois de comportement de viscosité en fonction du taux d'avancement de la réaction d'une part et d'autre part en fonction du taux de cisaillement.

Dans le quatrième chapitre, nous passerons en revue la partie simulation du rotomoulage réactif par la méthode Smoothed Particle Hydrodynamics « SPH », en décrivant le modèle mathématique où les équations de la mécanique sont mises en forme selon le formalisme de la méthode, les conditions aux limites ainsi que l'organisation du solveur.

Dans le dernier chapitre, nous présenterons les algorithmes permettant l'intégration des effets de tension de surface en 2 et 3D et l'implémentation du caractère non-newtonien du matériau dans le solveur SPH dédié au rotomoulage.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I.1. Rotomoulage : description du procédé

Le rotomoulage est une technique de mise en œuvre des polymères permettant la réalisation des pièces creuses avec des dimensions et des géométries très variées [1-3], ou encore des pièces en multicouches et des matériaux moussés [4-7] ainsi que des matériaux composites [8-11].

Les avantages de cette technique sont nombreux et en particulier :

- ✓ L'absence de contraintes résiduelles et l'absence de lignes de soudure, ce qui favorise la fabrication des pièces techniques,
- ✓ L'emploi de moules peu coûteux ; car en absence des pressions il n'est pas nécessaire de les fabriquer à partir de matériaux de haute performance,
- ✓ Très faible perte de la matière,
- ✓ Obtention des pièces homogènes.

Les applications industrielles du rotomoulage sont variées et les pièces rotomoulées trouvent leurs applications dans la plupart des secteurs industriels [12].

Il existe deux variantes de ce procédé; le rotomoulage de poudres thermoplastiques et le rotomoulage des élastomères et thermodurcissables, qui se réalise par voie réactive.

I.1.1. Rotomoulage conventionnel

Ce type de rotomoulage concerne uniquement les poudres thermoplastiques et il se déroule en quatre (4) étapes. La **figure 1** représente les différentes phases de fabrication par rotomoulage conventionnel.

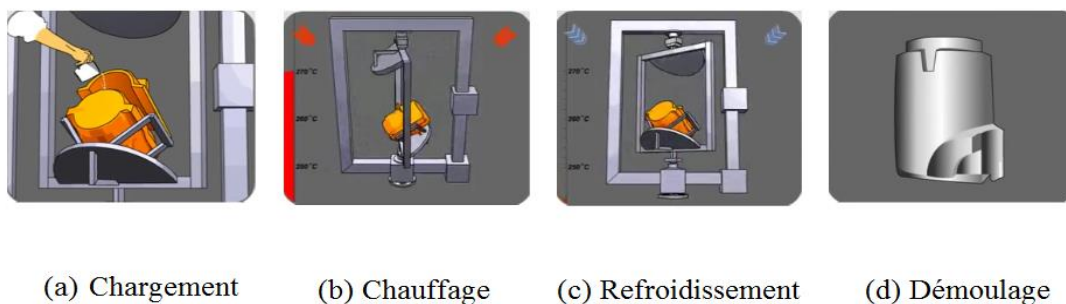


Figure 1: Les différentes phases de rotomoulage des poudres.

- **Chargement** : le matériau polymérique à l'état microionisé est chargé dans un moule. L'épaisseur de la pièce souhaitée peut être déduite de la masse de poudre du polymère à charger selon la relation suivante:

$$m = \rho . S . e \quad (I.1)$$

Où S , e , ρ : représentent la surface de la paroi interne du moule, l'épaisseur de la pièce à fabriquer et la masse volumique de la poudre, respectivement.

- **Chauffage:** le moule est ensuite mis en rotation selon deux axes orthogonaux à des vitesses n'excédant pas les 10 tr/min, puis il est introduit dans un four pour cuisson. Le chauffage permet la fusion des thermoplastiques et la rotation biaxiale assure une répartition homogène sur la surface interne du moule.

- **Refroidissement:** cette étape, combinée avec la rotation, permet la solidification de la matière et la formation de la pièce.

- **Démoulage:** Après solidification de la matière, on procède au démoulage en arrêtant la rotation. Le moule est ouvert pour retirer la pièce rotomoulée.

Lors du rotomoulage conventionnel, le matériau ne subit que des changements physiques sans aucune réaction chimique. En effet, il passe du solide au liquide par chauffage, et du liquide au solide par refroidissement. Les phénomènes physiques majeurs qui régissent le comportement de matériau durant sa mise en œuvre sont la coalescence, la densification et la solidification (cristallisation dans le cas des polymères semi-cristallins).

Si tous les polymères thermoplastiques peuvent être transformés à l'état fondu, ils ne sont pas forcément rotomoulables. Pour qu'un thermoplastique soit rotomoulable, il doit:

- ✓ être facile à mettre en poudre avec une granulométrie optimum de 50 à 500µm,
- ✓ avoir une bonne stabilité thermique pour éviter toute dégradation,
- ✓ être une viscosité bien adaptée.

Actuellement plus de 85% des polymères employés pour le rotomoulage sont des polyéthylènes. On trouve aussi le polypropylène (PP) et les polyamides (PA11 et PA12).

Des travaux de recherche ont été menés pour élargir le spectre des matériaux thermoplastiques rotomoulables, et ce en ajoutant des nanocharges, ou des fibres courtes [13-15]. Toutefois, le nombre restreint des thermoplastiques rotomoulés est toujours considéré comme un inconvénient principal sans oublier le temps de cycle long considéré aussi un désavantage du rotomoulage conventionnel. Pour élargir la gamme des produits à mettre en œuvre par ce procédé et réduire le temps de cycle. Le rotomoulage par voie réactive peut alors présenter la solution idéale pour remédier aux inconvénients du rotomoulage des poudres.

I.1.2. Rotomoulage réactif

Vu les inconvénients que le rotomoulage conventionnel présente, le rotomoulage réactif, constituée une meilleure alternative au rotomoulage des poudres. Dans le cas de ce procédé, le temps de cycle est réduit d'une manière considérable et le spectre des matériaux est élargi. Dans ce type de procédé, la matière première se présente sous forme de précurseurs réactifs au lieu de poudre, généralement sous forme liquide, qui se polymérisent au même moment que la mise en œuvre de la pièce.

En matière d'équipement, le rotomoulage réactif utilise le même appareillage que le rotomoulage des poudres. On introduit les réactifs dans le moule. Celui-ci est mis en rotation biaxiale et porté à la température de la réaction de polymérisation (selon le système réactif utilisé). La réaction chimique entraîne une élévation de la masse molaire accompagnée d'une augmentation substantielle de la viscosité. Lorsque la viscosité du système réactif atteint une certaine valeur, le polymère commence à adhérer à la surface interne du moule et il épouse ainsi sa forme. Les trois phases du processus du rotomoulage réactif sont illustrées dans la figure 2.

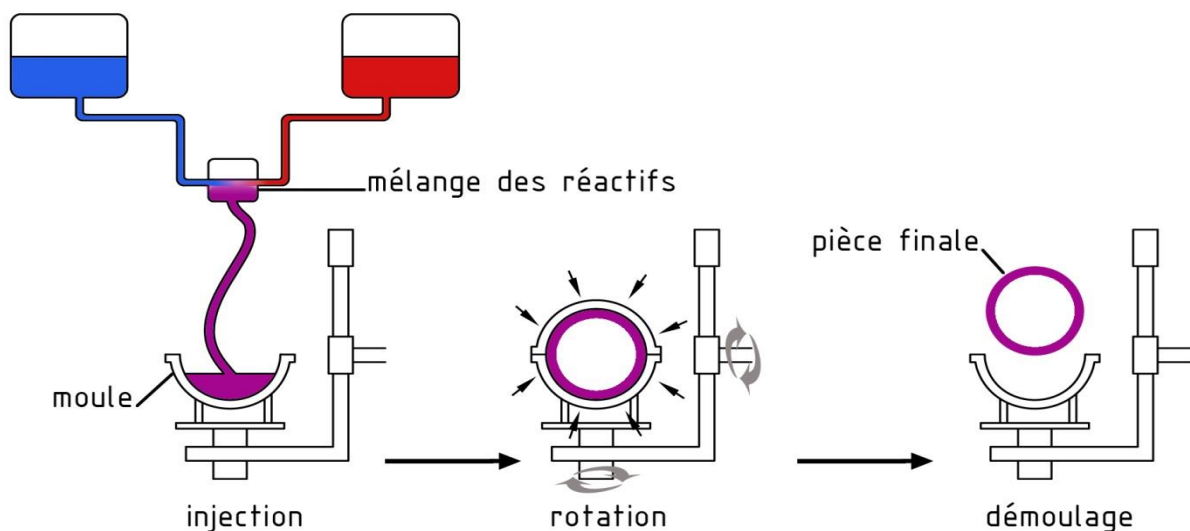


Figure 2 : Etapes principales du rotomoulage réactif.

La voie réactive du rotomoulage présente certains avantages à savoir :

- Réalisation des pièces de bonne tenue mécanique à partir de polymères thermodurcissables,
- Réduction des coûts énergétiques (chauffage, refroidissement moins importants),
- Réduction du temps de cycle,

- Absence totale de solvants dans le procédé ce qui constitue un avantage majeur puisqu'il permet d'épargner le coût des produits eux-mêmes et celui lié à leur stockage, purification, séparation et récupération.

Comme tout procédé industriel, à côté des avantages décrits ci-dessus, ce procédé présente également certains inconvénients. Le principal inconvénient du rotomoulage réactif réside dans la difficulté d'optimiser le procédé vu le nombre relativement élevé des paramètres influents. En effet, il est très difficile de maîtriser la mise en œuvre de la pièce et la synthèse du polymère surtout quand la réactivité entre les composants du mélange réactif est très élevée.

Choix des Système réactifs

Pour qu'une formulation soit adaptée au rotomoulage réactif, elle doit satisfaire les critères ci-après :

- La réaction de polymérisation doit être complète au cours du cycle du rotomoulage ou après cuisson,
- Pas de formation de produits secondaires,
- La viscosité initiale doit être suffisamment basse afin d'assurer une bonne mouillabilité de la surface interne du moule,
- La température de polymérisation (mise en œuvre) doit être beaucoup plus basse que la température de dégradation du polymère au cours de rotomoulage,
- La réactivité du système ne doit pas être trop élevée. Il faut que le mélange liquide soit bien réparti sur la paroi interne du moule avant la fin de polymérisation (point de gel pour les polymères thermodurcissables),
- Le milieu réactionnel ne doit pas contenir de solvants.

Actuellement, les polyuréthanes [1, 16, 17] et les polyamides [18-23] sont les deux familles principales adaptées pour le rotomoulage réactif. La réalisation de pièces à base de polyamide permet un gain du temps et un gain d'énergie considérables. En effet, la polymérisation se déroule à une plage de température de 140-190°C contrairement au rotomoulage des poudres où il y a lieu de chauffer le moule à une température atteignant 240°C, et la solidification du matériau est assurée par polymérisation, donc il n'y a plus besoin de phase de refroidissement. Quant aux pièces obtenues par les systèmes réactifs de type polyuréthane, la polymérisation est réalisée généralement par des formulations de

thermodurcissable où la gélification assure la solidification de la pièce. D'autres travaux ont été menés pour élargir la gamme des matériaux à mettre en œuvre par rotomoulage réactif comme les polyépoxy [24-27].

En parallèle, l'Ecole de Mines de Douai a de son côté développé des nouvelles formulations de polyuréthanes thermoplastiques biosourcés adaptées au rotomoulage et rotomoussage réactif [28-29].

I.2.Mise en œuvre d'un modèle du rotomoulage réactif

En dépit des avantages que le rotomoulage réactif présente en comparaison au rotomoulage conventionnel, l'optimisation de ce type de procédé afin d'obtenir des pièces de haute qualité avec moindre coût est un challenge vu les phénomènes physico-chimiques mises en jeu qui dépendent les uns des autres d'une part et d'autre part de leurs natures plus ou moins complexes (**Figure 3**). La simulation numérique établie sur la base d'un modèle physique est alors l'une des méthodes moins coûteuses pour les industrielles permettent ainsi l'optimisation de la fabrication des pièces. Pour pouvoir établir un modèle du rotomoulage réactif, quatre composantes sont nécessaire à étudier à savoir :

- ✓ un modèle d'écoulement, permettant de calculer les paramètres de l'écoulement du polymère tout au long du cycle,
- ✓ un modèle cinétique, permettant de calculer l'avancement de la réaction en fonction du temps et de la température,
- ✓ un modèle pour le transfert thermique, permettant de décrire les voies de transmission de la chaleur ; par convection entre le four et le moule et par conduction entre moule et système réactif,
- ✓ éventuellement, un modèle rhéologique, permettant de décrire l'évolution du comportement rhéologique en fonction de l'avancement de la réaction et en fonction des paramètres liés au procédé comme les déformations de cisaillement.

Les formulations utilisées dans le domaine du rotomoulage se caractérisent par une influence importante de la réaction de polymérisation entraînant une élévation de la viscosité et de la masse moléculaire modifiant ainsi le comportement rhéologique. Par conséquent, l'étude de l'écoulement se complexifie et le temps de séjour est estimé à l'aide des lois rhéocinétiques. Le modèle est donc fortement lié à l'écoulement, la réaction

chimique et la modification correspondante de la viscosité ainsi que les transferts thermiques mis en jeu.

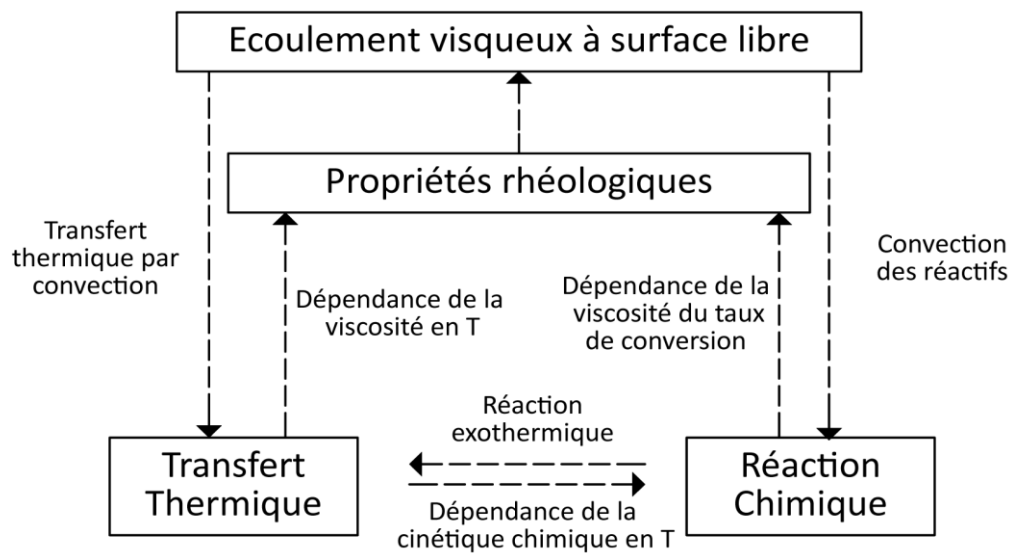


Figure 3: Phénomènes physico-chimiques mis en jeu au cours du rotomoulage réactif [30].

Avant de décrire la méthodologie permettant la modélisation et la simulation du procédé du rotomoulage par voie réactive, il est important de lister tous les paramètres qui doivent être pris en compte dans la réalisation des pièces. Ces paramètres sont propres au matériau et au procédé, à savoir :

- Les propriétés physico-chimiques du système réactif (densité, conductivité, capacité calorifique et viscosité),
- L'exothermicité de la réaction,
- La nature et la géométrie du moule,
- Les vitesses de rotation des axes majeurs et mineurs, et leur rapport,
- La température du four et la vitesse de chauffe appliquée,
- Le temps de cycle.

Les trois premiers paramètres sont intrinsèques à la matière choisie et au moule utilisé, et les autres sont liés aux conditions de mise en œuvre du procédé. Celles-ci vont avoir une influence sur les propriétés mécaniques des pièces finales.

Les travaux concernant la modélisation du rotomoulage réactif sont rares dans la littérature et abordent particulièrement l'écoulement du fluide, le transfert thermique et leur modélisation. La géométrie utilisée dans ces études est simple, le moule est représenté par un cylindre en rotation monoaxiale. Throne et Gianchandani [31] ont été les premiers en

1980, à étudier le rotomoulage réactif et notamment l'écoulement du fluide lors du procédé, ces travaux ont été repris par Johnson [32].

Pour une vitesse de rotation constante, quatre phases sont distinguées et sont présentées sur la **Figure 4** [31].

- **Flaque** : Au début de la réaction de la polymérisation, la viscosité du système réactif est trop faible pour que la matière puisse adhérer au moule. Le fluide reste au fond du moule et forme une flaque. La matière brasse la surface interne du moule et forme ainsi une couche mince.

- **Cascades** : Au fur et à mesure que la réaction avance dans le temps, la viscosité augmente et le moule peut entraîner une quantité importante du fluide mais sous l'effet de la gravité, des cascades peuvent se former. Ce régime est susceptible de générer de nombreux défauts comme des bulles d'air dans la matière.

- **Écoulement rotationnel** : Lorsque la viscosité est plus élevée, on observe la formation d'une couche de matière plus ou moins épaisse mais un phénomène de vagues apparaît, c'est l'écoulement rotationnel.

- **Rotation solide** : La viscosité est tellement élevée que le liquide ne flue plus et tourne donc à la même vitesse que la paroi.

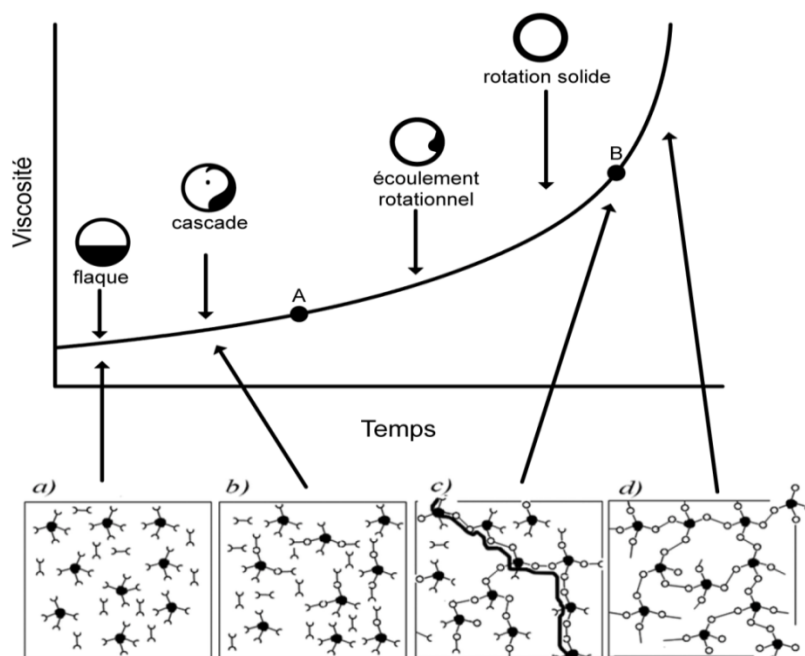


Figure 4: Différents régime d'écoulement lors du rotomoulage réactif.

Il est clair que ces régimes d'écoulement dépendent étroitement de la viscosité. Ceci montre l'importance de connaître avec exactitude l'évolution de la viscosité du système réactif. Pour un mélange réactionnel thermodurcissable, la réalisation de la pièce doit intervenir avant la gélification où la viscosité tend vers l'infini.

Des chercheurs de l'université de Queen's University de Belfast, ont focalisé leurs études sur le suivi de polymérisation et la visualisation des écoulements de plusieurs formulations réactives dans un cylindre en rotation autour de son axe principal, par des mesures ultrasonores [33-34].

Jusqu'à maintenant, le rotomoulage est toujours considéré comme une méthode de mise en œuvre empirique. Pour franchir ce cap et aller à l'automatisation de ce procédé, il est nécessaire de passer à la simulation afin de prédire le comportement de système réactif tout au long de la fabrication de la pièce. Cet outil de modélisation doit tenir compte de tous les paramètres physiques liés au matériau et paramètres liés au procédé lui-même, afin qu'elle soit le mieux que possible proche des conditions réelles. Or, ces paramètres sont interdépendants et les phénomènes engendrés nécessitent une étude approfondie pour pouvoir les modéliser et enfin de simuler le procédé.

1.3.Modélisation des procédés de plasturgie

Avec l'utilisation de plus en plus massive de pièces en plastique dans presque tous les secteurs d'activité, et la pression accrue pour réduire les coûts de fabrication et pour accélérer la commercialisation des produits, la demande d'outils de simulation permettant de comprendre parfaitement les procédés de transformation des matières plastiques n'a jamais été aussi grande. Mais cela n'a de sens que dans la mesure que ces simulations sont basées sur une analyse physique pertinente des phénomènes physico-chimiques rencontrés dans une machine ou un outillage de mise en œuvre.

Les premiers travaux effectués dans le domaine de la modélisation de la mise en forme des plastiques ont porté sur les procédés des transformations des thermoplastiques. La première simulation dans ce domaine remonte à 1950 où l'écoulement dans les canaux a été décrit par une loi de puissance [35]. Ensuite, l'avènement des ordinateurs a permis la résolution numérique de problèmes compliqués pour la réalisation des pièces ayant des géométries simples, principalement avec la méthode des différences finies (FDM), méthode utilisée en raison de sa simplicité. Dans les années 1970, le progrès croissant des matériels

informatiques a permis de résoudre des problèmes réalistes avec des géométries complexes en utilisant des méthodes numériques plus développées comme les méthodes des éléments finis (FEM) [36-37]. Tanner et al. ont été les premiers à étudier l'écoulement d'un fluide en 2D rencontré dans le procédé de plasturgie [38]. Dans les années 80, les travaux de modélisation ont été focalisés sur l'étude et la simulation du comportement viscoélastiques des polymères [38-42]. Grâce à ces avancées, des logiciels commerciaux ont vu le jour dans les années 1990 comme Polyflow®, Polycad®, Moldflow®. Ces logiciels utilisent des méthodes de maillage et des solveurs sophistiqués et robustes permettant la résolution des équations de conservation de base ainsi que le traitement des conditions aux limites.

En ce qui concerne le rotomoulage conventionnel, un logiciel ROTOSIM® a été développé par Crawford et Nugent [43-44] pour simuler le procédé. Ce logiciel permet de déterminer les vitesses de rotation des axes, de prédire la distribution de la matière dans le moule et la répartition des épaisseurs. Cependant, il y a des hypothèses trop simplificatrices qui font que les résultats ne sont valables que lorsque la géométrie du moule est simple.

Toutefois, ces études traitent particulièrement de la mise en œuvre des thermoplastiques et rares sont les études de simulation des procédés réactifs et notamment le rotomoulage réactif.

Le rotomoulage réactif est un procédé complexe, qui ajoute aux difficultés du rotomoulage conventionnel, celles de la maîtrise d'une réaction chimique conduite dans des conditions très particulières. Les nombreux paramètres mis en jeu et les interactions complexes parfois mal connues pouvant exister entre eux rendent délicate l'optimisation du procédé. Il semble donc intéressant de disposer d'outils théoriques pour comprendre les phénomènes durant la mise en œuvre, et ainsi aider à l'optimisation du procédé. La modélisation est également indispensable pour prédire le comportement du mélange réactionnel durant sa mise en œuvre.

Dans ce travail, nous allons étudier une formulation thermodurcissable de polyuréthane. Ce système réactif est caractérisé par la formation d'un gel (gélification) où le polymère devient solide et le matériau ne peut plus couler. A ce stade, la pièce est formée et on peut ainsi procéder au démoulage. Avant d'atteindre ce stade, le mélange réactionnel est à l'état liquide possédant une viscosité relativement faible. Donc, le procédé du rotomoulage réactif peut être simulé par un écoulement d'un fluide visqueux à surface libre faisant intervenir différentes forces qui sont principalement la gravité, la force de viscosité et la tension

superficielle. En résumé, la simulation du procédé comporte la modélisation de l'écoulement, la cinétique et la rhéocinétique ainsi que les transferts thermiques.

I.3.1.Modèle physique

L'étude d'écoulements de fluides est décrite par les équations de Navier-Stokes qui traduisent les conservations de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie totale. Pour décrire le comportement thermodynamique du fluide on associe à ce système une équation d'état.

Equation de conservation de masse

L'équation de conservation de la masse dans le cas d'un fluide incompressible s'écrit sous la forme :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad (I.2)$$

Où \vec{v} est la vitesse d'écoulement

Equation de conservation de quantité de mouvement

Le principe fondamental de la dynamique indique que le taux de la variation de la quantité de mouvement du volume V est égal à la somme des forces extérieures.

Pour un fluide newtonien incompressible, cette équation s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = g - \frac{1}{\rho} \nabla P \quad (I.3)$$

Cette équation fait intervenir plusieurs types de forces comme les forces de pression et les forces massiques comme la gravité.

Pour un fluide non-newtonien, l'équation se complexifie et un terme de tenseur de contraintes τ est intégré pour tenir compte du comportement viscoélastique du fluide. L'équation (I.3) devient :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = g + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \tau - \frac{1}{\rho} \nabla P \quad (I.4)$$

En tenant compte des forces de tension de surface, les conditions aux limites à la surface libre s'écrivent [45]:

$$-p + n \cdot \tau \cdot n = 2k\sigma, \quad n \cdot \tau \cdot t = 0 \quad (I.5)$$

Où n représente le vecteur normal ; t : la tangente ; σ : tension de surface ; k : la courbure ; p : pression.

En rotomoulage réactif, la tension de surface joue un rôle important en ce qui concerne le mouillage de la surface interne du moule aux premiers moments de la mise en œuvre où le fluide brasse cette surface et permet d'obtenir une surface interne lisse de la pièce. De plus, elle est responsable de la création et la superposition des différentes couches de polymère.

Dans l'équation du bilan de la quantité de mouvement, les forces prises en compte sont les forces d'inertie, de pression, de gravité et de viscosité. Dans un problème où les forces de tension superficielle ont de l'importance, il faut ajouter un terme approprié de force linéique.

La comparaison entre les forces d'inertie et les forces de tension superficielle, par exemple, conduit à définir deux nombres adimensionnels : le nombre de capillarité Ca et le nombre de Weber We .

- Dans le cas où le nombre de Reynolds de l'écoulement est faible ($Re \ll 1$), le nombre de capillarité est le plus influent :

$$Ca = \frac{\eta v}{\sigma} \quad (1.6)$$

- Dans le cas où le nombre de Reynolds de l'écoulement est important ($Re \gg 1$), le nombre de Weber est alors le plus influent :

$$We = \frac{\rho L v^2}{\sigma} \quad (1.7)$$

Où v est la vitesse d'écoulement, L la longueur caractéristique et σ la tension superficielle.

Equation de conservation de l'énergie

L'équation de la conservation de l'énergie s'écrit de la manière suivante :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T - k \Delta T = s + \eta \dot{\gamma}^2 \quad (1.8)$$

Avec C_p la capacité calorifique et k le coefficient de conductivité thermique. En plus des deux termes de conduction et de convection thermique, l'équation de la conservation d'énergie contient un terme source (s), ajouté pour tenir compte de l'exothermie de la réaction de réticulation. L'auto-échauffement du fluide dû au cisaillement ($\eta \dot{\gamma}^2$) est négligé

dans le cas du rotomoulage car les vitesses de déformation sont faibles. Les variations des propriétés physiques au cours de la polymérisation, telles que la conductivité thermique, la capacité calorifique et la densité du mélange réactif sont négligées [46].

Cinétique et comportement rhéologique du mélange réactionnel

Lors du rotomoulage réactif, des transformations chimiques de réticulation sont volontairement générées, de manière contrôlée via des équations différentielles qui expriment la consommation des réactifs en fonction du temps réactionnel $\alpha = f(t, T)$ caractérisant ainsi le mécanisme réactionnel.

L'exothermie générée par la réaction de réticulation est représentée par le terme s de l'équation de conservation de l'énergie (1.8). Cette énergie est déduite par l'équation suivante [47] :

$$s = \frac{d\alpha}{dt} \rho \Delta H \quad (1.9)$$

Les réactions de polymérisation s'accompagnent d'une élévation de la masse moléculaire conduisant à une augmentation substantielle de la viscosité du mélange réactif, ce qui influe d'une manière notable sur l'écoulement au cours du procédé. Pour caractériser ce comportement, des lois rhéocinétiques doivent être intégrées dans l'équation de la quantité du mouvement.

Dans cette thèse, nous allons étudier la fabrication d'une pièce de polyuréthane thermodurcissable à partir des précurseurs de polyols et isocyanates. On tentera d'établir les lois cinétiques et rhéocinétique du mélange réactionnel en mode dynamique (anisotherme) afin de se rapprocher aux conditions réelles du rotomoulage.

Simulation de l'écoulement

Le principe de la simulation numérique des écoulements repose sur la résolution pour une géométrie donnée, les équations fondamentales de la mécanique des fluides, que l'on peut éventuellement coupler aux équations de transfert thermique ou de réaction chimique. Dans le domaine de la plasturgie et notamment les systèmes évolutifs, les problèmes sont, en général, beaucoup plus complexes de par, en particulier, le caractère multiphasique des écoulements, les réactions chimiques et le comportement rhéologique des fluides.

Les propriétés finales de la pièce dépendent fortement de la qualité des écoulements qui sont produits dans la machine, car l'intensité des transferts en dépend fortement (mise en

contact d'espèces, de fluides, de phases, d'internes, de parois). La connaissance des écoulements dans une machine, et des grandeurs locales ou globales que l'on peut en déduire (champs de concentration, de dissipation énergétique, de température, puissance dissipée, perte de charge, distribution de temps de séjour, etc.), nous aide alors à mieux définir la géométrie de notre équipement et à régler avec pertinence nos paramètres opératoires.

On peut distinguer deux catégories de méthodes pour étudier et simuler les écoulements ; les méthodes **lagrangiennes** et les méthodes **eulériennes**. L'étude du fluide par les méthodes lagrangiennes est effectuée dans un repère lié au fluide. Quant aux méthodes eulériennes l'étude de l'écoulement se réalise dans un repère fixe. Ces deux approches font appel à des techniques numériques très diverses. On cite les méthodes basées sur un maillage, telles que la méthode des éléments finis, la méthode des volumes finis et la méthode des différences finies. D'autres méthodes numériques dites sans maillage sont basées sur une discrétisation de l'espace par des nœuds ou des particules dont le calcul des grandeurs physiques dépend du nombre de nœuds ou particules voisines. La méthode des éléments naturels (NEM) [47] et la méthode « Smoothed Particle Hydrodynamics » (SPH) [48-50] sont parmi les méthodes sans maillage couramment utilisées dans le domaine de la mécanique des fluides notamment dans l'industrie de plasturgie et de sidérurgie.

Les travaux de simulation sur le rotomoulage réactif sont rares et ont été effectués à l'aide des logiciels commerciaux et en particulier le logiciel Fluent[®] qui exploite la méthode des Volumes Finis [30,50] et depuis plusieurs années, un code de calcul basé sur la méthode SPH est en développement dans notre laboratoire pour simuler l'écoulement lors du rotomoulage réactif [30,52-53].

I.3.2.Travaux antérieurs

Méthodes des Volumes Finis

Les premiers travaux de notre équipe ont débuté par la simulation du procédé du rotomoulage réactif par le logiciel commercial Fluent[®]. Ce logiciel commercial est basé sur la méthode des volumes finis. Dans cette technique, le domaine d'étude est discrétisé en plusieurs éléments finis par un maillage fixe ou déformable servant ainsi comme un support pour la résolution des équations d'écoulement. Lors d'un écoulement biphasique de fluides immiscibles comme dans le cas du rotomoulage réactif (air/polymère), la méthode des volumes finis est utilisée pour déterminer la surface libre [54].

En premier lieu, les travaux [51] ont permis d'estimer l'influence de différents paramètres sur le temps de cycle comme par exemple la vitesse de rotation du moule, la quantité et la viscosité du polymère. Le travail était cependant limité, en particulier par l'absence d'un modèle rhéocinétique approprié. Par la suite Mounif [30] a effectué des simulations 2D (**figure 5**) à l'aide du logiciel Fluent® afin de prédire l'écoulement d'une résine époxy/amine à l'intérieur d'un cylindre en rotation selon son axe principal. Le fluide était modélisé comme étant newtonien et incompressible. La chaleur générée par la réaction de réticulation était prise en compte tout comme la variation de la viscosité en fonction de la température et du taux de conversion de la réaction.

La modélisation du procédé par la méthode des volumes finis était basée sur l'approche numérique utilisée par Ammar [55] pour simuler l'écoulement d'un thermoplastique lors de l'injection. Cette méthode consiste à résoudre le problème à l'aide d'un couplage pression/vitesse sur les domaines air interne et fluide, représentés en 2D par un maillage triangulaire. Les résultats obtenus par cette méthode n'étaient pas satisfaisants, le calcul n'étant pas stable et la surface libre mal représentée. Ceci s'explique principalement par la grande différence de viscosité et de densité des deux phases, l'air et le polymère. Pour surmonter cette difficulté, la méthode Smoothed Particle Hydrodynamics a été adoptée.

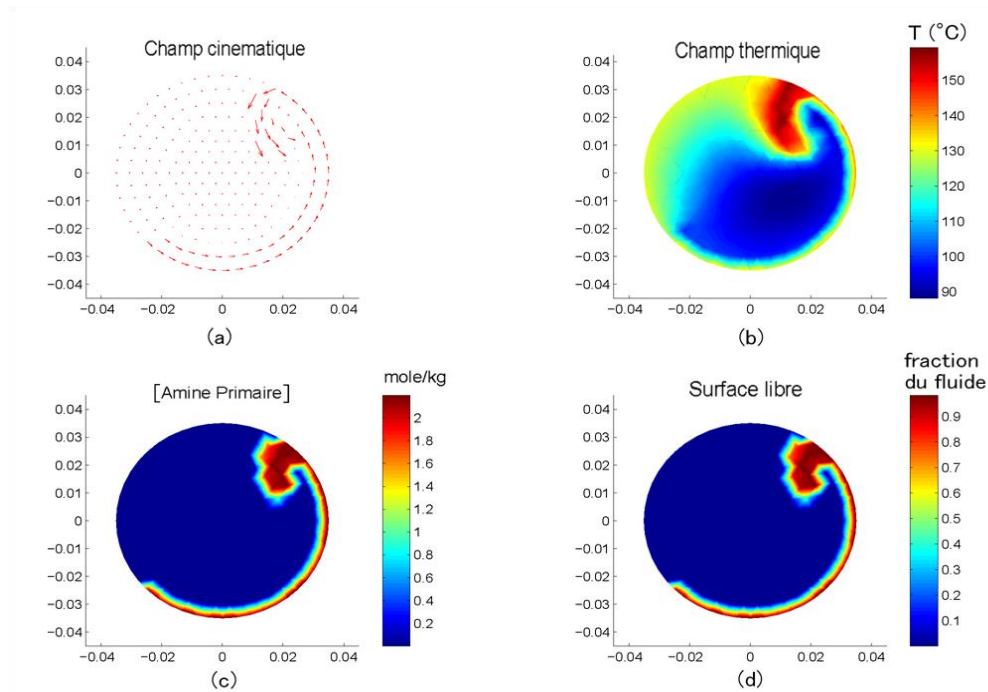


Figure 5: Simulation 2D du rotomoulage réactif par la méthode des volumes finis pour une viscosité de $0,1 \text{ Pa.s}$, à $t=3 \text{ s}$ [30].

Méthode Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH)

Parmi les méthodes qui permettent de simuler l'écoulement à surface libre de grandes déformations comme ceux apparaissant lors du rotomoulage réactif, on trouve les méthodes sans maillage notamment la méthode Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH). C'est une méthode particulière où le fluide est assimilé à un ensemble de particules. Chaque particule est caractérisée par des propriétés hydrodynamiques (masse, volume, densité, viscosité, pression...etc.). Le principe de la méthode SPH repose sur la reconstruction de champs à partir d'un nuage de points discrets et désordonnés. Les détails de cette méthode seront présentés ultérieurement (**chapitre IV**).

Dans cette section, on se contente de présenter les résultats obtenus par Mounif [30,56] et Riviere [52,53].

Dans le travail de Mounif, le code de calcul utilisé permettait d'effectuer des simulations d'écoulements en configuration 2D à viscosité constante. La **figure 6** montre les résultats obtenus à partir de ce solveur. On peut y observer le transfert de chaleur entre le moule et le fluide ainsi que la variation de la masse volumique au cours de l'écoulement. Cette variation étant négligeable (0,5%), elle a permis de vérifier le comportement incompressible du fluide. A partir d'une certaine viscosité, le phénomène de cascade a également pu être observé.

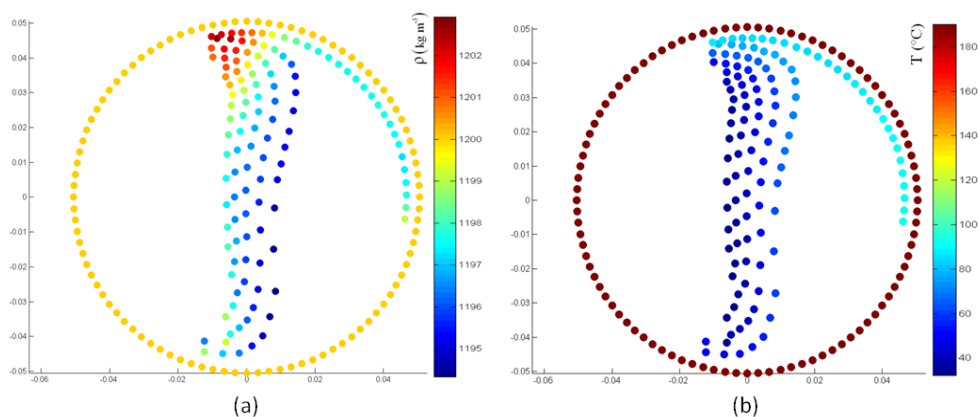


Figure 6 : Simulation 2D du rotomoulage réactif par la méthode SPH : variation de la masse volumique (a) et du gradient thermique (b) au cours de l'écoulement à $t=3,5$ s [30].

Ce travail a été repris par Riviere qui a apporté plusieurs modifications au code. La première a consisté à accélérer et optimiser les temps de calculs des simulations. Pour cela le solveur a été parallélisé à l'aide de l'application OpenMP[®] et un nouvel algorithme de recherche des

particules voisines a été mis en place. En parallèle, l'évolution de la viscosité du système réactif au cours du procédé a été prise en compte, en intégrant au code de calcul un modèle rhéocinétique défini en mode isotherme. L'adhésion du polymère sur la paroi du moule a pu être prise en compte grâce au développement d'une condition limite d'adhésion artificielle. Des modifications ont également été apportées au code SPH pour effectuer des simulations dans une configuration 3D. Ces modifications ont permis de simuler l'écoulement au cours du rotomoulage réactif avec des géométries différentes (cylindre, hélice, liner polymorphe). La **figure 7** montre les résultats obtenus à partir de ce solveur en 3D.

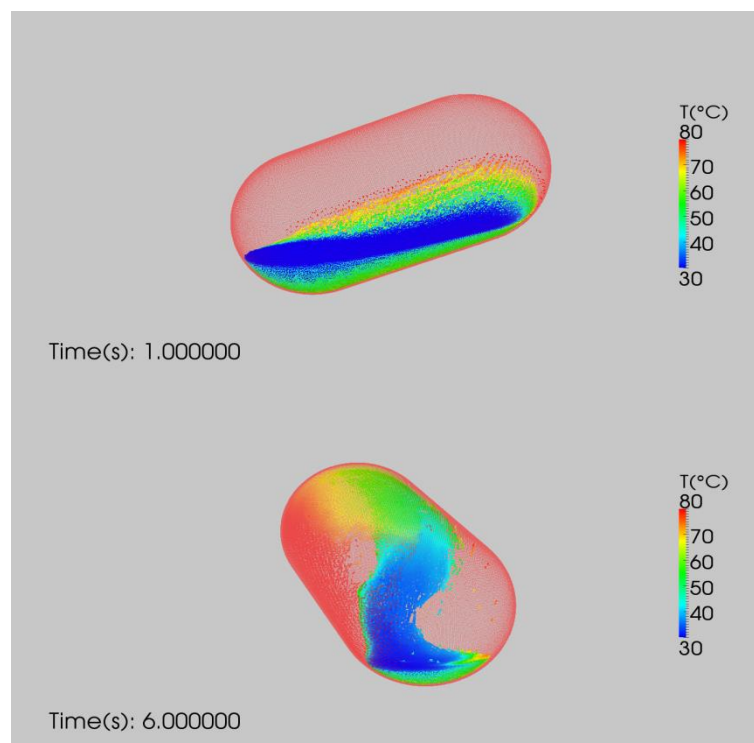


Figure 7: Résultats SPH pour le cylindre 3D (400 000 particules) [52].

Les résultats obtenus étaient donc encourageants et ont permis de démontrer la nécessité de poursuivre des travaux de recherche sur cette voie.

Cependant, dans ces études, la tension de surface était négligée et le système réactif était considéré comme un fluide newtonien, ce qui est loin de la réalité.

Notre travail consiste donc à compléter le code de calcul, en travaillant d'abord par l'ajout de nouveaux paramètres physiques liés au matériau comme la tension de surface et la viscoélasticité. En parallèle, nous intégrons un modèle rhéocinétique obtenu dans des conditions anisothermes afin de décrire l'évolution réelle de la viscosité du mélange

réactionnel conformément à ce que l'on peut rencontrer réellement lors de la mise en œuvre du polymère.

I.4. Etude et modélisation du système réactif Polyols Isocyanates

I.4.1. Polyuréthanes

Les polyuréthanes contiennent un groupe uréthane et résultent de la réaction entre un di- ou polyisocyanate avec un di- ou polyols et des allongeurs de chaîne qui constituent les trois principaux composants de base. La combinaison de ces trois composants permet d'obtenir une gamme très étendue de structures et de propriétés.

Les polyuréthanes (PU) occupent une place particulière dans l'industrie des matières plastiques en raison de leur grande diversité au point de vue de:

- la structure : ils peuvent être linéaires, segmentés (thermoplastiques) ou réticulés (élastomères et thermodurcissables),
- la composition chimique : outre les groupements uréthane, ces polymères contiennent en quantité parfois importante des groupes ester, éther, urée, biuret, allophanate, etc...



Figure 8: Domaines d'utilisation du polyuréthane[57].

Grâce à cette diversité, il est possible de préparer toute une gamme de polymères aux propriétés très différentes touchant de nombreuses industries (caoutchouc, peintures et vernis, matières plastiques) et adaptés à un large panel d'applications (**Figure 8**). Depuis leur découverte par Bayer et al. en 1937 [58], la production du polyuréthane ne cesse de

s'accroître et elle représente actuellement 5% du marché mondiale avec une production mondiale de l'ordre de 14 millions de tonnes sur une production mondiale de plastique de 280 millions de tonnes [59].

I.4.1.1. Isocyanates

Le toluène diisocyanates (TDI) et le diphenyl méthane diisocyanates constituent les deux familles principales d'isocyanates utilisés dans la synthèse des polyuréthanes. On peut utiliser les isocyanates sous forme de prépolymère et ce dans le but de faciliter la mise en œuvre et d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau. A cet effet, on fait réagir les fonctions $-NCO$ sur des groupements OH ou autres (dimérisation, trimérisation).

La synthèse des polyuréthanes est basée sur la haute réactivité des isocyanates. En effet les fonctions $-NCO$ possèdent une réactivité élevée en raison du caractère électropositif très marqué du carbone lié aux deux atomes électronégatifs adjacents : l'oxygène et l'azote. Cette réactivité élevée rend de nombreuses réactions possibles. Elles seront plus ou moins favorisées en fonction des réactifs et des catalyseurs utilisés ainsi que des conditions opératoires (**figure 9**). Les composés réactifs sont ceux présentant un hydrogène labile et également les isocyanates eux-mêmes.

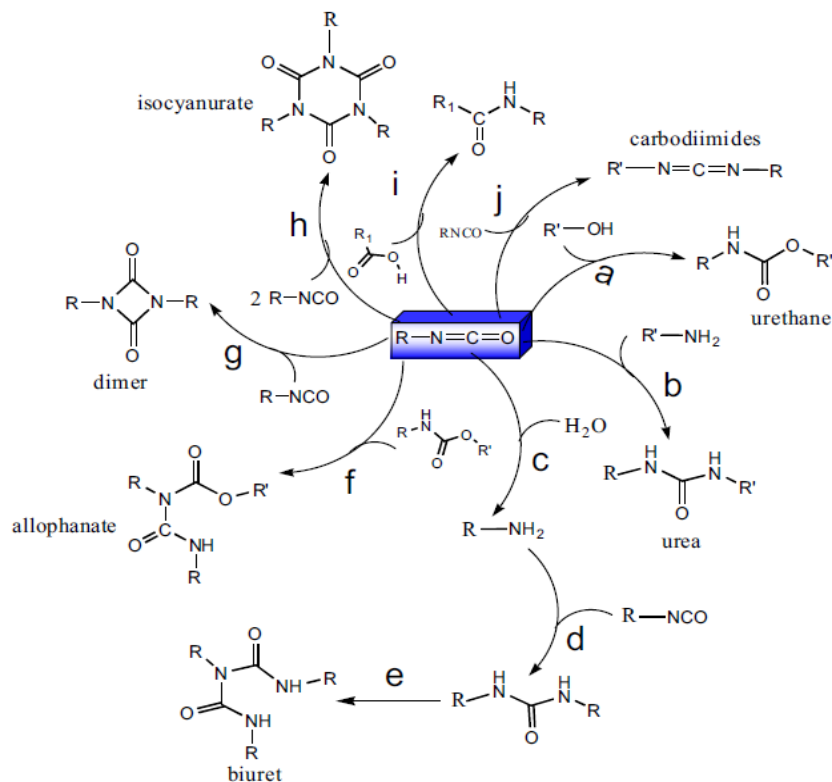


Figure 9: Ensemble des réactions impliquant isocyanate[60].

L'**équation (a)** est la réaction principale permettant la synthèse des polyuréthanes. Elle a lieu entre le diisocyanate et le polyol, ou le diol allongeur de chaînes, pour des températures comprises entre 50 et 100°C. Cette réaction est réversible au-delà de 170-220°C selon les structures [61,62]. Quant aux autres réactions, elles sont considérées comme secondaires et elles peuvent se produire sous certaines conditions.

L'**équation (b)** conduit à la formation de l'urée suite à l'association de l'isocyanate avec l'amine.

L'**équation (c)**, représentant la réaction isocyanate/eau, est une réaction lente qui nécessite l'utilisation de catalyseurs et d'agitation. Il se forme au final une polyurée avec dégagement de dioxyde de carbone (CO₂). Cette propriété sera utilisée pour, respectivement, durcir les mousses et en provoquer l'expansion.

On peut observer à des températures élevées (100-140°C), ou avec un excès d'isocyanate, que le groupement isocyanate peut réagir sur les fonctions urée ou uréthane formées précédemment, pour former des biurets substitués ou des allophanates (équations d, e et f) [64-66].

Les isocyanates peuvent aussi réagir avec des acides carboxyliques formant des groupes amides (équation i).

En présence de certains catalyseurs à base des amines tertiaires ou sels alcalins, les isocyanates peuvent réagir entre eux pour former des dimères (**équation g**), ou par trimérisation pour former des isocyanurates (**équation h**) ou carbodiimides (**équation j**).

I.4.1.2. Polyols

Ce sont des produits hydroxylés possédant un groupement hydroxyl OH. Selon l'origine de fabrication des polyols, on distingue deux groupes différents. La première catégorie dite polyols polyéther est synthétisée à partir des oxydes d'éthylène ou de propylène (**Figure 10**) ayant une masse moléculaire entre 100 à 7000g.mol⁻¹. Parmi les polyols polyéther on trouve: le polyéthylène glycol, le polyoxypropylène glycol et le polyoxytetraméthylène glycol.

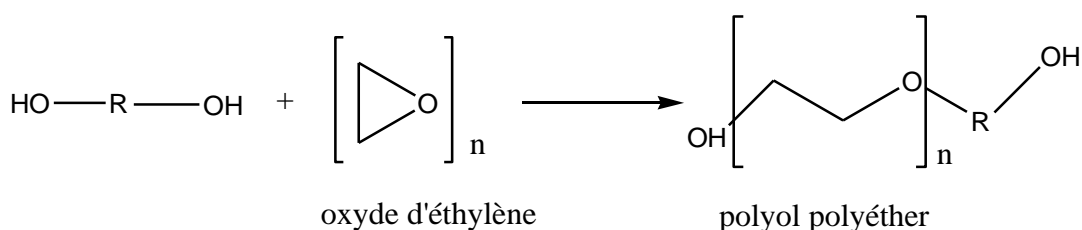


Figure 10: Exemple de synthèse des polyols polyéther

Le second groupe de polyols polyesters, ils sont obtenus par la polyestérification d'un diacide, comme l'acide adipique ou ϵ -caprolactone, avec des glycols, tels que l'éthylène glycol ou le dipropylène glycol sont des exemples de polyols polyesters (**Figure 11**). Les produits obtenus possèdent des caractéristiques mécaniques plus élevées qu'avec des polyols polyéther, mais une moins bonne résistance à l'hydrolyse. De plus, leur viscosité est beaucoup plus élevée, ce qui nécessite la mise en place d'équipements de transformation à chaud.

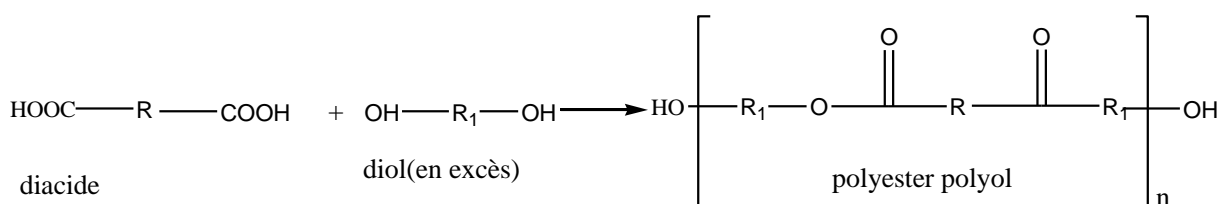


Figure 11: Exemple de synthèse des polyols polyester.

On peut aussi trouver d'autres types de polyols comme ceux des polyols greffés et polyols aminés.

I.4.1.3. Allongeurs de chaînes

Les allongeurs de chaînes sont des diols et peuvent être des composés aliphatiques comme l'éthylène glycol, 1,4-butanediol ...) ou des molécules aromatiques hydroquinone bis(2-hydroxyéthyl)éther de faible masse molaire entre 90-250 g/mol permettant la formation de réseaux tridimensionnels [67-69].

I.4.1.4. Catalyseurs

L'ajout volontaire des catalyseurs au mélange réactionnel contenant des isocyanates et alcools permet d'accélérer la réaction et la rendre possible à des faibles températures. Deux systèmes de catalyseurs sont utilisés : amines tertiaires et les sels d'étains.

L'action catalytique des amines tertiaires sur la réaction alcool-isocyanate implique la formation d'un complexe entre le groupement isocyanates et l'amine (**figure 12,a**). Ce complexe va réagir avec l'alcool pour produire de l'uréthane (**figure 12, b**) [70-71].

Les organométalliques qui catalysent le mécanisme réactionnel sont souvent à base d'étains les sels les plus courants sont l'octoate stanneux et le dibutyldilaurate d'étain (DBTDL). Ils sont utilisés à faible doses car très réactifs, et risquent d'être hydrolysés lors du vieillissement du polyol. L'effet catalytique des cations métalliques avec isocyanate, génère

un complexe intermédiaire. Son réarrangement conduit à la formation de la fonction uréthane (**figure 12 c, d**) [74].

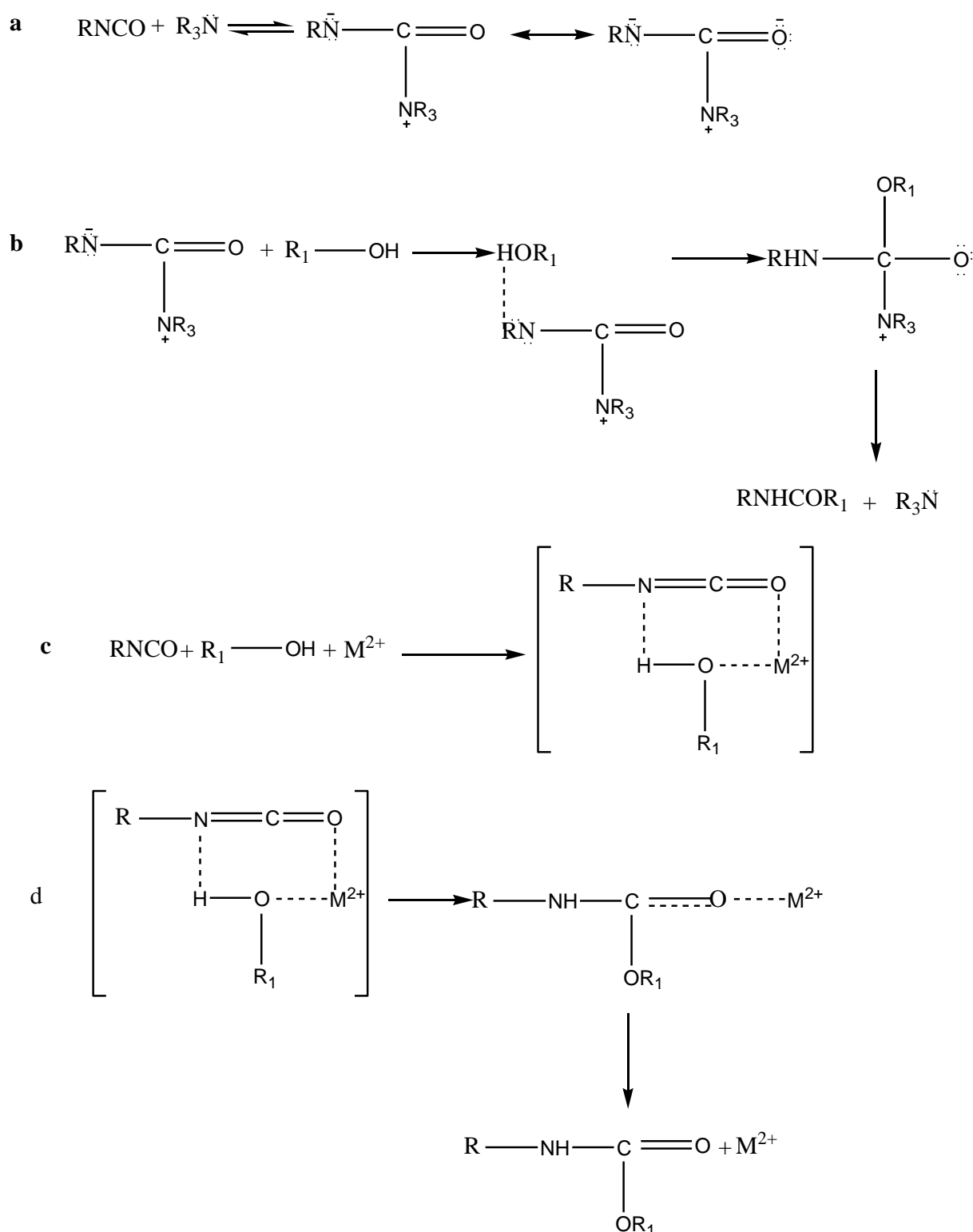


Figure 12 : Mécanisme réactionnel entre NCO/OH catalysés par : (a) et (b) amine tertiaires [72,73], (c) et (d) catalyseurs organométalliques [74].

I.4.2. Modèles cinétiques dédiés aux polyuréthanes thermodurcissables

Pour pouvoir simuler le procédé du rotomoulage réactif, il est nécessaire de connaître l'évolution chimique des espèces mise en jeu dans les conditions réelles de mise en œuvre des matériaux. Ces modèles permettent de définir les taux de consommations des réactifs en fonctions du temps et de la température.

Trois sortes de modèles peuvent être proposées pour étudier la cinétique de réaction entre polyols et isocyanates formant des polyuréthanes thermodurcissables. L'approche mécanistique qui dérive des mécanismes réactionnels, l'approche phénoménologique qui correspond à un modèle empirique dont les paramètres n'ont pas de sens physique mais qui prévoient au mieux le comportement cinétique, et enfin les méthodes isoconversionnelles. Cette dernière approche est indépendante du choix du modèle cinétique et nous livre des informations sur les énergies d'activation sans connaître le mécanisme réactionnel.

Les modèles mécanistiques :

En absence de catalyseur, la disparition des fonctions alcool (ou isocyanates) au cours du temps s'écrit :

$$-\frac{d[OH]}{dt} = -\frac{d[NCO]}{dt} = k[NCO][OH] \quad (I.10)$$

Pour simplifier les modèles cinétiques, nous allons introduire le taux de conversion dans nos lois cinétiques. Ce terme caractérise le rapport au cours du temps sur les espèces présentes, et il est défini par l'équation (I.11).

$$\alpha = \frac{[NCO]_0 - [NCO]}{[NCO]_0} = \frac{[OH]_0 - [OH]}{[OH]_0} \quad (I.11)$$

Dans les conditions stœchiométriques de la réaction, l'équation (I.10) devient alors sous la forme suivante :

$$-\frac{d[OH]}{dt} = -\frac{d[NCO]}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^2 \quad (I.12)$$

Ce modèle cinétique décrit bien les cinétiques de condensation des fonctions OH avec les fonctions NCO jusqu'à des taux de conversion relativement élevés (70-80%) [75].

En présence d'un catalyseur, le taux de conversion peut être représentée par une cinétique d'ordre trois :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)^3 \quad (\text{I. 13})$$

Chattopadhyay et al. [76] ont montré suite à une étude comparative entre les modèles mécanistiques d'ordre 1 jusqu'à trois, que le modèle d'ordre 2 décrit mieux la cinétique de réticulation des polyuréthane. Des travaux antérieurs ont été menés par Farzaneh [77] pour décrire la cinétique du polyuréthane. Ses travaux portant sur la cinétique de la réticulation du polyuréthane dans des conditions isothermes à température constante 30°C ont permis de modéliser l'évolution de la conversion chimique en fonction du temps par un modèle d'ordre 2. Mais au-delà de la conversion de 0,75, la modélisation n'est plus en accord avec l'expérimentation. Cette déviation est due soit à la non prise en compte de l'effet autocatalytique de l'uréthane ou soit aux réactions secondaires.

En effet, l'effet d'autocatalyse par les fonctions uréthane a pu être démontré [78] et est généralement attribué à leur basicité. D'autres travaux [79] montrent que l'effet autocatalytique des uréthanes est dû à la polarisation des fonctions NCO par des liaisons hydrogène.

GEORJON[80] a proposé un modèle autocatalytique dédié aux polyuréthanes dont la forme est donnée par l'expression :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha)(1 - \alpha) \quad (\text{I. 14})$$

Où :

k_1, k_2 : constantes de réaction ;

$k_2\alpha$: terme caractérisant l'effet autocatalytique.

Par la suite, Sato a proposé un nouveau modèle en tenant compte de trois effets dans l'étude cinétique des polyuréthanes, l'effet de catalyseur, l'effet non catalytique et l'effet autocatalytique [81]. Ce modèle présente l'avantage de mieux définir le système de départ en prenant en compte l'influence du catalyseur. Par contre, il n'inclut pas la formation du réseau tridimensionnel.

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} = & k_1([NCO]_0 - \alpha)([OH]_0 - \alpha)^2 + k_2\alpha([NCO]_0 - \alpha)([OH]_0 - \alpha) \\ & + k_3[cat]([NCO]_0 - \alpha)([OH]_0 - \alpha) \end{aligned} \quad (\text{I. 15})$$

Les **méthodes isoconversionnelles** représentent une autre approche pour l'étude de la cinétique du polyuréthane, elles sont représentées par un panel de méthodes indépendantes du choix du modèle cinétique et qui livre des informations sur les énergies d'activation des réactions mise en jeu. En effet, les modèles isoconversionnels sont des techniques de lissage permettant d'obtenir l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion de la réaction, sans présupposer d'un modèle a priori pour le mécanisme réactionnel. L'analyse isoconversionnelle de données cinétiques (température, degré de conversion et/ou vitesse de réaction) consiste alors à calculer, l'évolution de la valeur de l'énergie d'activation apparente E_α en fonction du degré de conversion α , sans faire d'hypothèse sur le facteur de fréquence A_α ni sur la fonction mathématique $f(\alpha)$ supposée décrire le mécanisme réactionnel :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_\alpha \cdot \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (\text{I. 16})$$

Avec:

$f(\alpha)$: est une fonction cinétique et $g(\alpha)$ est sa forme intégrale.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha \quad (\text{I. 17})$$

L'évolution de l'énergie d'activation apparente E_α obtenue par les méthodes isoconversionnelles peut être interprétée en terme de mécanisme réactionnel permettant ainsi de choisir le modèle cinétique à appliquer de manière moins empirique. Par exemple, une E_α constante au cours de la réaction indiquera un mécanisme réactionnel global simple, pouvant être décrit par un modèle cinétique à une seule énergie d'activation, tandis qu'une variation de E_α au cours de la réaction indiquera un mécanisme réactionnel plus complexe, nécessitant un modèle cinétique à plusieurs énergies d'activation.

Les méthodes les plus couramment employées sont alors celle de Friedman ou celle Ozawa-Flynn-Wall [82-84] ou encore celle de Kissinger généralisée (Kissinger-Akahira-Sunose) [85,86].

Dans le cas d'expériences en mode dynamique, le problème est plus complexe. Aucune équation intégrale rigoureuse permettant le calcul de E_α ne peut plus être dérivée. Il est cependant possible d'obtenir des expressions moyennant certaines approximations, dans le

cas d'expériences en balayage de température à vitesse de chauffe constante q (K/min). En posant $x = E_\alpha/RT$, on a donc la forme modifiée de l'équation I.16 :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A_\alpha}{q} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (I.18)$$

Et la forme intégrale devient, alors :

$$g(\alpha) = \frac{A_\alpha E_\alpha}{R \cdot q} P(x) \quad (I.19)$$

Avec $P(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_0^\infty \left(\frac{e^{-x}}{x}\right) dx$

La difficulté principale du calcul de E_α est qu'il n'existe pas de forme analytique permettant de calculer cette intégrale. Les auteurs proposent donc d'utiliser une forme approchée de $P(x)$ pour pouvoir obtenir une équation linéaire dont la pente donne accès simplement à l'énergie d'activation apparente [87,88]. Les différentes méthodes intégrales linéaires proposées se distinguent alors par la forme approchée de $P(x)$ utilisée.

Nous allons présenter uniquement les méthodes OZAWA-FLYNN-WALL et KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE.

La méthode **OZAWA-FLYNN-WALL** fait partie des méthodes intégrales linéaires et repose sur l'approximation suivante, valable pour $20 < x < 60$:

$$\ln P(x) \cong 5,3305 - 1,052x \quad (I.20)$$

On a alors, l'expression linéaire suivante, permettant de calculer E_α pour une série d'expériences en balayage de température :

$$\ln q \cong \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{RT}\right) - \ln g(\alpha) - 5,3305 - 1,052\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{R}\right) \quad (I.21)$$

Quant à la méthode KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE, il s'agit aussi d'une méthode intégrale linéaire. L'approximation utilisée est la suivante, pour $20 < x < 50$: $P(x) \cong \frac{e^{-x}}{x^2}$.

La méthode KAS n'utilise pas la puissance mesurée. En revanche, comme toutes les méthodes intégrales, elle ne s'applique que pour une programmation linéaire de température :

$$\ln\left(\frac{q}{T_\alpha^2}\right) \cong \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha}\right) - \ln g(\alpha) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (I.22)$$

La troisième voie utilisée pour l'étude cinétique des polyuréthanes thermodurcissables se fait par le biais des modèles empiriques. Dans cette catégorie de modèles, les mécanismes des réactions ne sont pas toujours bien connus. Toutefois, ces modèles présentent l'avantage d'avoir des paramètres ajustables même si dépourvus de sens physique. L'ajustement des paramètres se fait sur les courbes expérimentales obtenues sous certaines conditions. Donc, les paramètres ajustés pour une formulation ne seront pas les mêmes pour une autre formulation.

Parmi ces modèles figure le modèle d'ordre n dont la vitesse de transformation est exprimé par la relation suivante:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (I.23)$$

Dans cette catégorie, on trouve aussi le modèle de Kamal et Sourour [89] qui est une extension du modèle autocatalytique et est aussi considéré comme un modèle empirique dont la forme mathématique est :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (I.24)$$

Où : m et n sont les ordres partiels de la réaction et le K_1 et le K_2 sont les deux constantes de la réaction. Ce modèle a été largement utilisé dans l'étude cinétique des polyuréthanes thermodurcissables [90-92].

Dimier [93] a étudié la cinétique des polyuréthanes thermodurcissables par le modèle de Piloyan. Il a supposé que la synthèse de polymère se déroule selon un mécanisme à trois réactions :

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{total} = \sum_{i=1}^3 g_i A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \alpha_i^{m_i} (1 - \alpha)^{n_i} \quad (I.25)$$

g est un facteur de poids défini comme le rapport entre la chaleur dégagée par la réaction (i) et la chaleur totale.

m, n représentent respectivement les ordres partiels de la réaction.

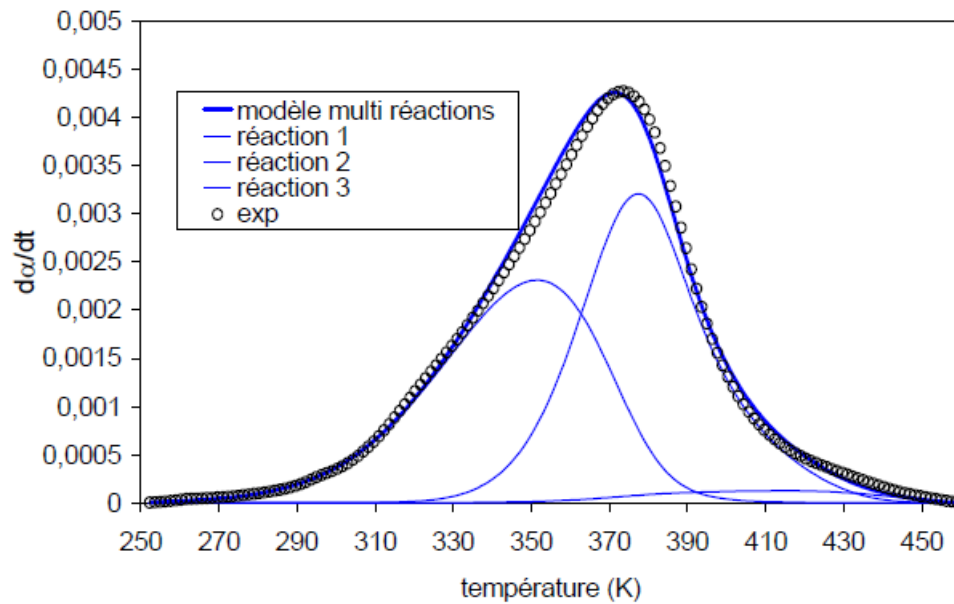


Figure 13: Confrontation expérience (points) - modèle multiréactions (traits pleins) à 16°C/mn [93].

La **figure 13** représente les résultats de simulations obtenus par Dimier et celle obtenues expérimentalement où il y a une bonne concordance entre les deux types de résultats. Cependant, ce modèle n'est applicable que dans des conditions anisotherme parce qu'en conditions isothermes et se peut qu'une réaction prédomine au détriment des autres réactions d'une part et d'autre part le nombre important de paramètres (15 au total) représente un inconvénient de ce modèle.

I.4.3.Méthodes expérimentales du suivi cinétique

Pour mieux comprendre la formation du réseau tridimensionnel et mieux déceler le mécanisme réactionnel, il faut utiliser des méthodes de suivi cinétique. Elles permettent entre autres de décrire l'évolution de la structure du système Polyol-isocyanate tout en donnant une idée sur les paramètres influençant la réaction. Puisque les réactions de réticulations de polyuréthane sont exothermiques, l'analyse enthalpique différentielle (DSC) est la méthode d'analyse la mieux adaptée pour l'étude de la cinétique du polyuréthane [94]. Cette technique a l'avantage d'être simple, rapide et nécessite qu'une faible quantité de matière. Dans le cas d'une réticulation, la vitesse de chaleur dégagée (dQ/dt) par le système réactif est proportionnelle au taux d'avancement de la réaction :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{Q_t} \frac{dQ_t}{dt} \quad (I.26)$$

α : degré d'avancement de la réaction ; $Q(t)$ est la chaleur dégagée ;

On peut aussi utiliser d'autres méthodes pour le suivi cinétique des polyuréthanes comme la spectrophotométrie à infra-rouge en suivant la concentration des groupes chimiques ayant un mode de vibration actif en infrarouge ou aussi les méthodes ultrasonores dont le principe repose sur le suivi des propriétés acoustiques du système réactif pendant la polymérisation[95] .

I.5.Phénomènes physico-chimiques des polymères

I.5.1.Gélification

Le processus de gélification dépend de la connexion aléatoire des molécules ou des monomères susceptibles de se lier à au moins trois de leurs voisines. La population des molécules résultantes est soluble (d'où le terme sol) jusqu'à l'apparition d'une molécule de taille infinie : le gel. Au point de gel, les caractéristiques du polymère changent de façon notable, ce qui se traduit par une augmentation brusque de la viscosité vers l'infini et augmentation substantielle du module élastique G' . Durant la phase suivant le gel, la réticulation se poursuit et les chaînes deviennent de plus en plus réticulées. Le système comporte à ce moment-là une phase insoluble.

La détermination du point de gel est essentielle pour les industriels car il s'agit du temps à partir duquel une pièce peut être démoulée tout en conservant sa forme bien que la réaction ne soit pas encore achevée. On pourra poursuivre la réticulation du système réactif par une opération du post-cuisson afin d'améliorer les propriétés mécaniques.

Pour déterminer expérimentalement le point de gel, on utilise un rhéomètre à oscillation dynamique en vérifiant l'un des quatre critères suivants (**figure 14**):

- Le tracé de la tangente de la courbe de la viscosité en fonction du temps lorsqu'elle tend vers l'infini,
- La divergence de la viscosité pour un essai multi-fréquences,
- Facteur de perte indépendant de la fréquence au point de gel,
- Égalité des deux modules G' et G'' .

Les deux premiers critères sont assez peu précis puisqu'ils sont déterminés de manière approximative. Concernant le troisième, Winter [96] a démontré que dans certains cas ce critère ne permettait pas de déterminer le point de gel. Enfin selon Halley et al. [97], c'est le dernier critère utilisant le facteur de perte qui est le plus fiable.

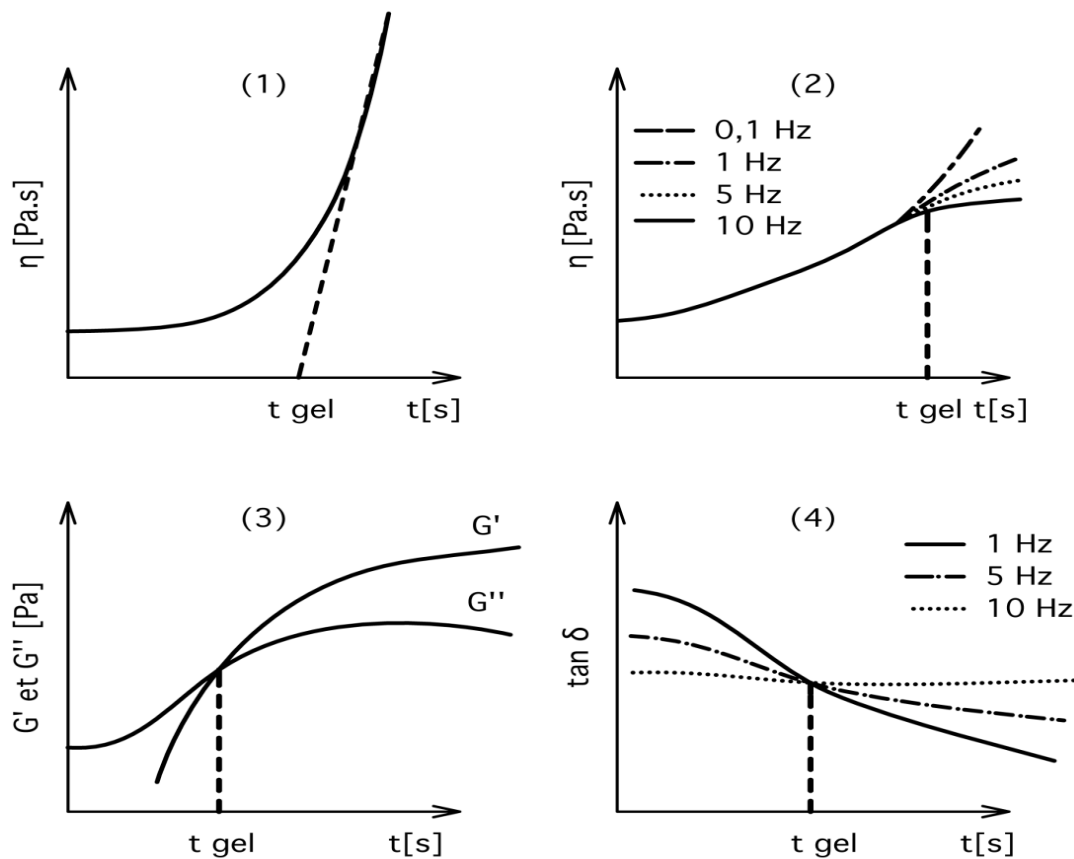


Figure 14: Les différents critères pour la détermination expérimentale du point de gel.

Le taux de conversion au point de gel peut être calculé grâce à la formule de Makosco-Miller [98] :

$$\alpha_{gel} = \left[\frac{1}{r(\overline{F_w} - 1)(\overline{G_w} - 1)} \right]^{1/2} \quad (I.27)$$

avec α_{gel} le taux de conversion au point de gel, r le coefficient stœchiométrique et $\overline{F_w}$ et $\overline{G_w}$ les fonctionnalités moyennes en poids des réactifs.

I.5.2.Vitrification

La vitrification se caractérise par une perte de mobilité des chaînes macromoléculaires. Quand la température de transition vitreuse du système réactif T_g atteint la température de la réaction, le système passe de l'état caoutchoutique à l'état vitreux. On est donc en présence de phénomène de vitrification. Elle provoque une chute substantielle de la cinétique de réaction car la cinétique de réaction devient contrôlée par la diffusion des espèces réactives.

L'évolution de la transition vitreuse du système réactif T_g a été modélisée par l'équation de Di Benedetto modifiée par Pascault [99] :

$$T_g(\alpha) = T_{g_0} + \frac{(T_{g_\infty} - T_{g_0})\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad (I. 28)$$

où T_{g_0} et T_{g_∞} sont respectivement les températures de transition vitreuse du mélange réactif à l'état initial et final. λ est un paramètre compris entre 0 et 1 correspondant au rapport entre la capacité calorifique du matériau à l'état initial et final :

$$\lambda = \frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}}$$

I.5.2. Diagramme Temps-Température-Transformation isotherme (TTT)

La connaissance des différentes transitions subies par un polymère sont des informations précieuses lors de la mise en œuvre. Le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) en mode isotherme représente un outil très intéressant pour déterminer le domaine de la mise en œuvre thermodurcissable [100,101].

La **figure 15** montre que les diverses transitions (gélification, vitrification, réticulation totale et dégradation) ont un profil bien particulier en fonction de la température de cuisson et du temps. Plusieurs températures particulières sont à relever à partir de diagramme TTT :

- ✓ **T_{g0}** est la température de transition vitreuse correspondant à une réticulation nulle du système. Lorsque la température de réticulation est inférieure à **T_{g0}**, le polymère ne subit aucune transformation et reste vitreux quel que soit le temps de sollicitation thermique. La mobilité moléculaire est faible et la vitesse de réticulation est contrôlée par la diffusion des espèces.
- ✓ **T_{g_{gel}}** est la température d'intersection entre la courbe de gel et celle de vitrification, c'est à dire que pour un système réticulé à **T_{g_{gel}}**, la réticulation et la vitrification se produisent simultanément. Pour une température de cuisson comprise entre **T_{g0}** et **T_{g_{gel}}** la vitesse de réticulation est alors contrôlée par la cinétique chimique et la vitrification se produit avant la gélification.
- ✓ **T_{g_∞}** équivalant à la température de transition vitreuse du système qui a entièrement réagi. Si la température de réaction est supérieure à **T_{g_∞}**, le matériau risque de se dégrader.

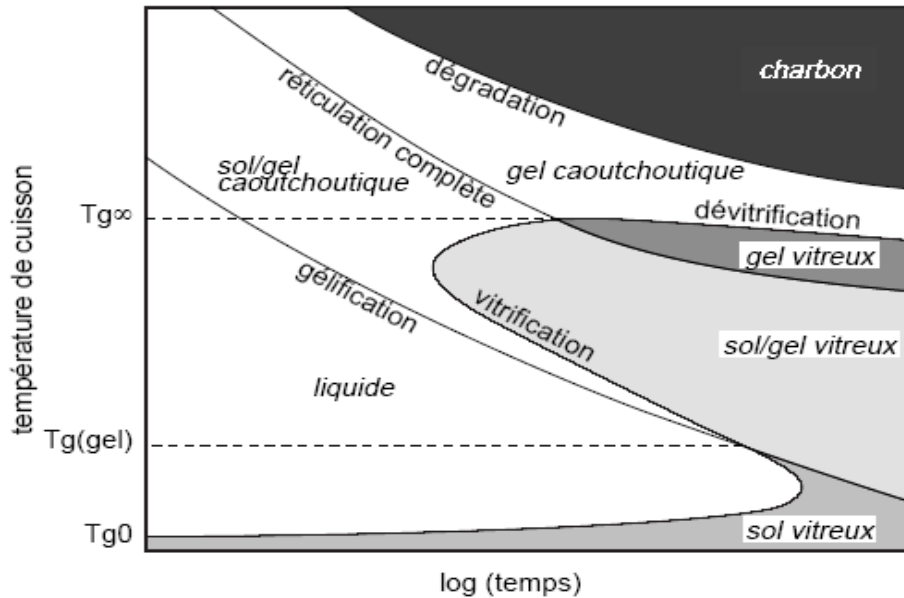


Figure 15: Diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) théorique [102].

I.5.3. Diagramme Temps-Température-Transformation anisotherme (CHT)

Le diagramme *Continuous Heating Transformation* (CHT) illustre les transitions dont le système réactif dans les conditions anisothermes. Les températures particulières sont les mêmes que celle décrites pour un diagramme TTT, les transformations dépendant des vitesses et des températures de transformation. Ce type de diagramme s'approche beaucoup plus des conditions de transformations du procédé de rotomoulage.

Un diagramme CHT a été obtenu la première fois pour un système réactif epoxy-amine à des vitesses faibles (**figure 16**) [102].

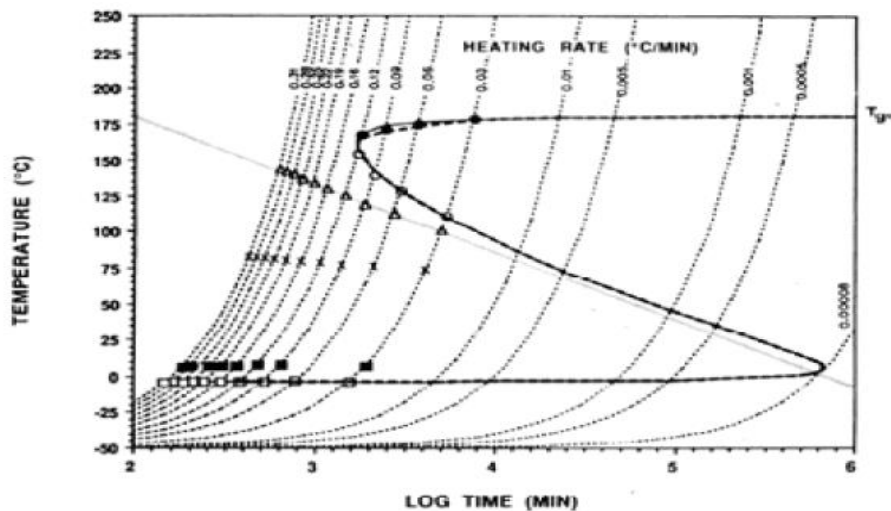


Figure 16: Diagramme de transformation dynamique d'un système amine aromatique [102]

Viale[27] a pu tracer un diagramme CHT pour une formulation de polyuréthane avec la superposition des courbes isoviscosité à des vitesses plus élevées et proches aux conditions de mise en œuvre du rotomoulage.

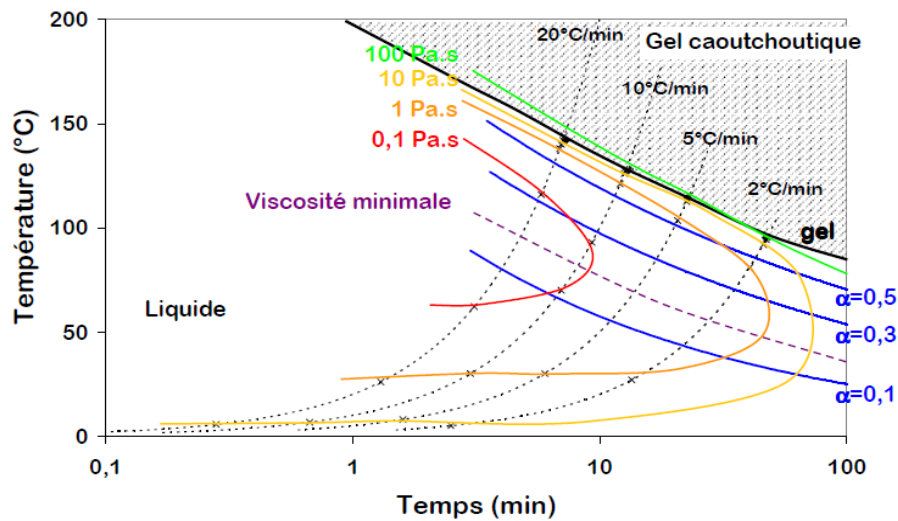


Figure 17: Diagramme CHT du système réactif polyol-isocyanates [27].

I.5.4.Modélisation rhéocinétique

Lors de la mise en œuvre des thermodurcissables, la viscosité du mélange réactionnel à un instant t est influencée par son histoire thermique qui définit l'état d'avancement de la réaction, par la température T , la pression P , la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ et la présence du renfort que l'on peut représenter dans un premier temps par une variable F . On a donc le cas général [103] :

$$\eta = \eta(T, P, \dot{\gamma}, t, F)$$

Dans le cas de notre étude le polyuréthane utilisé ne possède pas de charge, et lors du rotomoulage le cisaillement et la pression sont négligeables. Généralement, dans le cas des systèmes réactifs, l'évolution de la viscosité est directement reliée à la cinétique qui contrôle l'augmentation des longueurs de chaînes [104]. Donc, nous nous intéressons qu'aux modèles rhéocinétiques.

Halley et Mackay[105] ont effectué une étude détaillée des modèles rhéocinétiques couramment employés pour les résines thermodurcissables. On peut subdiviser les modèles rhéocinétiques en deux grands catégories : les modèles mécanistiques et les modèles empiriques.

I.5.4.1. Modèles mécanistiques

Les modèles mécanistiques sont basés sur la détermination d'une relation entre la viscosité et la masse molaire en partant des paramètres décrivant les étapes élémentaires du mécanisme réactionnel.

Modèle de volume libre

Tajima et Crozier [106] ont proposé un modèle rhéocinétique basé sur la théorie de volume libre [107]. L'évolution de la viscosité est exprimée par la relation suivante:

$$\ln \frac{\eta(\alpha, T)}{\eta(T_g)} = \frac{C_1(\alpha) \cdot (T - T_g)}{C_2(\alpha) + T - T_g} \quad (I. 29)$$

Les paramètres $C_1(\alpha)$ et $C_2(\alpha)$ sont des constantes indépendantes de la température. T_g est la température de transition vitreuse et $\eta(T_g)$ correspond à la viscosité mesurée à cette température.

Cette équation a été modifiée pour tenir compte de l'évolution de la température de transition vitreuse au cours de la polymérisation et ainsi la température de transition vitreuse sera exprimée en fonction du taux de réticulation [108,109]. L'équation deviendra :

$$\ln \left(\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \right) = \frac{C_1(\alpha) [T - T_g(\alpha)]}{C_2(\alpha) + T - T_g(\alpha)} \quad (I. 30)$$

Modèle moléculaires:

Tenant compte de l'augmentation des tailles des chaînes moléculaires qui tendent vers l'infini au point de gel, Valles et Macosko [110] ont suggéré un modèle à trois paramètres pour illustrer la dépendance entre la viscosité et la masse moléculaire.

$$\eta(\bar{M}_w, T) = \eta_0(T) \cdot \bar{M}_w^f \quad (I. 31)$$

$\eta_0(T)$ suit la loi d'Arrhenius.

\bar{M}_w : masse moyenne molaire en poids.

Pour un polymère linéaire, l'exposant f vaut 1 pour les faibles masses moléculaires et 3,4 pour les chaînes enchevêtrées. Pour un thermodurcissable, f vaut de 2,45 [110].

Lipshitz et Makosko [111] en ont développé modèle moléculaire dédié aux polyuréthanes :

$$\eta = A \exp \left(\frac{D}{RT} \right) \left(\frac{\bar{M}}{\bar{M}_0} \right)^{\left(\frac{C}{RT} + S \right)} \quad (1.32)$$

où A , D , C et S sont des constantes et \overline{M}_0 est la masse moléculaire moyenne initiale.

Modèle de percolation:

Au voisinage du point de gel, la divergence de la viscosité est due à la réticulation entre les agrégats macromoléculaires. Ce comportement a été modélisé par des modèles de gel dans lesquels la distance au point de gel en termes de conversion ($\alpha_{gel}-\alpha$) constitue le paramètre principal. Le modèle proposé par Castro [112] a été souvent utilisé dans le cas des polyuréthanes :

$$\eta(\alpha, T) = \eta_0(T) \cdot \left(\frac{\alpha_{gel} - \alpha}{\alpha_{gel}} \right)^{a+b\alpha} \quad (I.33)$$

avec $\eta_0 = A_\eta \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)$ et α_{gel} est le taux de conversion au point de gel, a et b sont des constantes.

I.5.4.2. Modèles empiriques

Quant aux **modèles empiriques**, appelés autrement modèles phénoménologiques, ils sont basés sur des approximations des évolutions de la viscosité par le biais de relations mathématiques mais ils n'ont pas toujours des liens physiques avec la structure ou le mécanisme réactionnel. A titre d'exemple, le modèle développé par Malkin[113], appliqué au polyuréthane qui tient compte des différentes étapes de la réaction avec la prise en compte de l'effet du point de gel lorsqu'il n'y a pas séparation de phase.

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{1 + kt}{1 - t/t^*} \right)^a \quad (I.34)$$

avec k et a des constantes et t^* correspond au temps de gel.

CHAPITRE II

Matériaux et méthodes

II.1. Matériaux

Le mélange réactionnel de polyuréthane est fourni par la société RAIGI (Rouvray-Saint-Denis, France). Il s'agit d'un système hautement réactif dont le rapport stœchiométrique est égal à un ($r = 1$). Le polyol est formulé à partir d'un mélange de polyols polyester et polyéther de fonctionnalité moyenne de 3,2. L'isocyanate est synthétisé à partir de MDI de fonctionnalité 2,1 et d'un diol polyester polyol type polyadipate de glycol de masse moléculaire égale à 800 g.mol^{-1} .

II.2. Méthodes d'analyse

II.2.1. Analyse enthalpique différentielle

Pour suivre la cinétique de réticulation du mélange réactionnel (Isocyanate+ Polyols), nous avons utilisé l'appareil de Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC-Q10 de TA Instruments[®] sous flux d'azote. L'appareil a été calibré en utilisant un échantillon d'indium.

Le principe de mesure thermique repose sur l'hypothèse de la proportionnalité entre la vitesse de chaleur dégagée, dQ/dt , par le système réactif et le taux d'avancement de la réaction:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{Q_t} \frac{dQ(t)}{dt} \quad (\text{II. 1})$$

Dans notre étude, nous allons étudier la cinétique du mélange réactionnel à différentes vitesses de montée de température afin de s'approcher plus finement des conditions de mise en œuvre.

En mode anisotherme, le taux d'avancement de la réaction est exprimé par la dérivée de la conversion en fonction de la température en utilisant la vitesse de chauffe q :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dT}{dt} \frac{d\alpha}{dT} = q \frac{d\alpha}{dT} \quad (\text{II. 2})$$

Avec q : vitesse du chauffe ; T : température ; α : taux de conversion.

- Protocole expérimental

Le système polyuréthane est réactif dès la mise en contact des constituants des groupements isocyanates et groupements hydroxyles. A cet effet, la préparation de l'échantillon doit suivre en conséquence un protocole très rigoureux pour obtenir des mesures répétitives et reproductibles.

La réactivité de ce mélange impose de travailler le plus vite possible. Le mélangeage se fait à l'aide d'une spatule de manière énergique durant 10 secondes.

Pour les mesures sur DSC une quantité de matière de l'ordre de 10mg est introduite dans la capsule de mesure. On note que la pesée, le sertissage et l'introduction de la capsule doivent être réalisés en des temps très courts (20 à 30 secondes). Le four de la DSC se ferme et l'essai peut démarrer.

Le cumul des temps est de 30 à 40 secondes, il s'agit d'un compromis entre un bon mélangeage et un temps suffisamment court pour éviter un début de réaction. Puis on réalise des mesures à des vitesses de chauffe de 5 à 18°C/min de -50 à 220°C puis on fait un deuxième passage pour assurer que la réaction est complète. On note que Les essais sont réalisés sous azote.

II.2.2. Analyses rhéologiques

L'étude du comportement rhéologique du mélange réactionnel de polyuréthane est réalisée sur un rhéomètre ARES de TA Instruments en mode plan-plan à déformation contrôlée. Nous travaillons en géométrie plateaux parallèles de diamètre 25 mm avec un entrefer de 0,5 mm (**figure 18**).

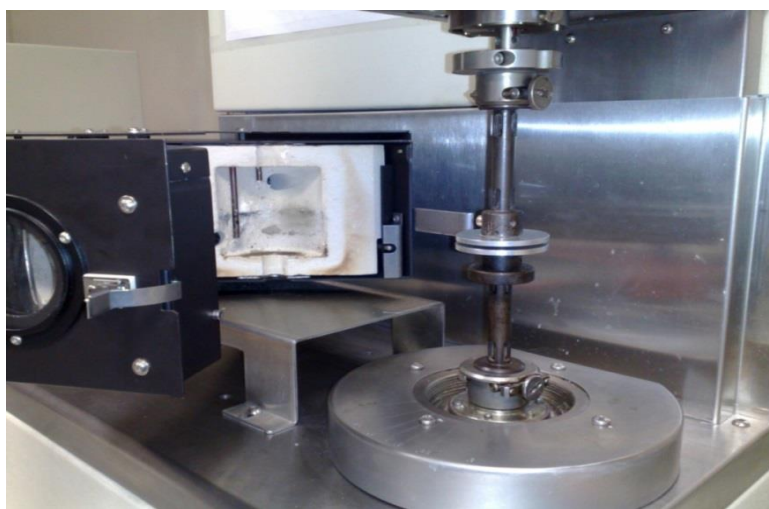


Figure 18: Rhéomètre ARES.

- Protocole expérimental

Pour les mesures rhéologiques, on effectue le même protocole de mélangeage utilisé en DSC et la quantité de matériaux utilisés est de l'ordre de 300mg et l'épaisseur du fluide réactif entre les deux entrefers est de l'ordre de 0,5 mm ce qui permet une mise en température

de l'échantillon rapide et élimine les gradients thermiques dans l'épaisseur (figure 19). Ce dernier paramètre constitue un critère important de la précision de la mesure.

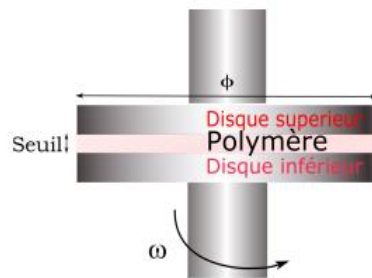


Figure 19: mesure de la viscosité en mode plan-plan.

Il est à signaler que l'introduction et la mise en place de l'échantillon représente l'étape la plus importante car la stabilisation sera d'autant plus courte que cette étape sera rapide.

En premier lieu, nous tenterons à déterminer l'évolution de la viscosité et les modules élastiques et visqueux conformément aux conditions opératoires suivantes :

- Déformation 1%,
- Fréquences 0.5, 1, 2 et 5Hz,
- Vitesse du chauffe 5, 7, 10, 12 et 15°C/min de 25 à 200°C.

En second lieu, on va suivre l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Afin d'induire un écoulement à cisaillement simple dans l'échantillon, une lente montée logarithmique d'une durée de 400 s du taux de cisaillement de 0.01 à 20 s⁻¹ est appliquée à une vitesse du chauffe de 7°C/min.

II.2.3. Rotomoulage

Nous avons utilisé une machine de rotomoulage LAB 40 fabriquée par STP équipement de type Shuttle représenté dans la **figure 20**. Elle est équipée d'une interface opérateur avec écran tactile sur lequel nous rentrons le programme souhaité.



Figure 20: Machine de rotomoulage LAB 40 .

Le chauffage du moule est assuré par convection dans le four électrique et le refroidissement est assuré par un ventilateur installé dans l'espace de service. Deux moteurs entraînent directement la rotation des deux axes majeurs et mineurs, de façon indépendante.

Les dimensions du moule utilisé pour la réalisation de nos pièces sont (**figure 21**):

- Diamètre intérieur : 112mm.
- Diamètre extérieur : 116mm.
- Longueur : 176mm.
- Surface intérieure : 0.0816 m².

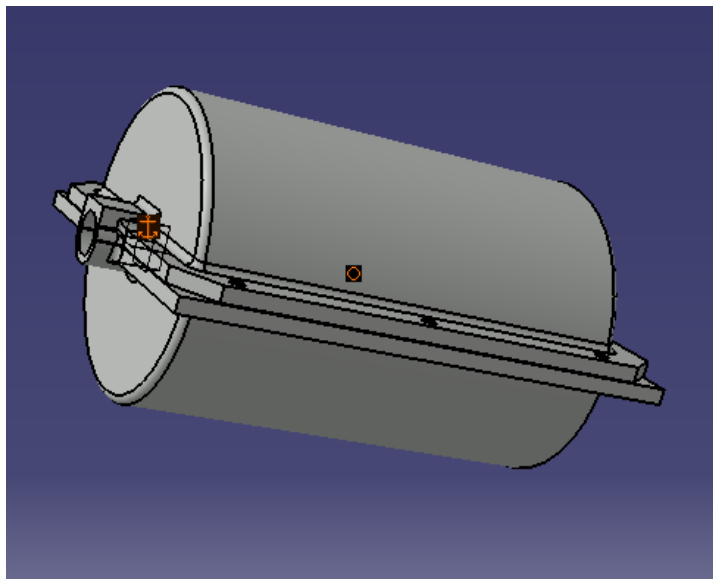


Figure 21:Représentation du moule cylindrique.

Les mesures de températures effectuées au cours de la mise en œuvre ont été réalisées à l'aide d'un appareillage embarqué et du système d'acquisition *DATAPACK*. Ce système utilise des thermocouples de type *K* et permet de réaliser jusqu'à dix mesures simultanément. Ainsi plusieurs thermocouples peuvent être positionnés afin de mesurer la température du four, la température externe, la température du moule, la température du mélange réactionnel ou encore la température de l'air interne.

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux et discussion

III.1.Suivi cinétique de la réticulation par DSC

Pour mener à bien une étude cinétique sur le système réactionnel, il est nécessaire de déterminer en premier lieu les propriétés thermiques initiales du mélange réactif avant que les ingrédients de base réagissent entre eux. La température de transition vitreuse initiale et l'enthalpie totale de la réaction constituent les deux paramètres principaux à déterminer. En effet, en-dessous de la température de transition vitreuse, le système ne subit aucune transformation chimique et le système est cinétiquement inerte. Quant à l'enthalpie totale de réaction, elle résulte de la réaction entre les composants du mélange réactionnel, et permet ainsi d'estimer le taux de conversion.

Pour ce faire, le système réactionnel est analysé par DSC avec un passage de température de -50 à 200°C à différentes vitesses de chauffe.

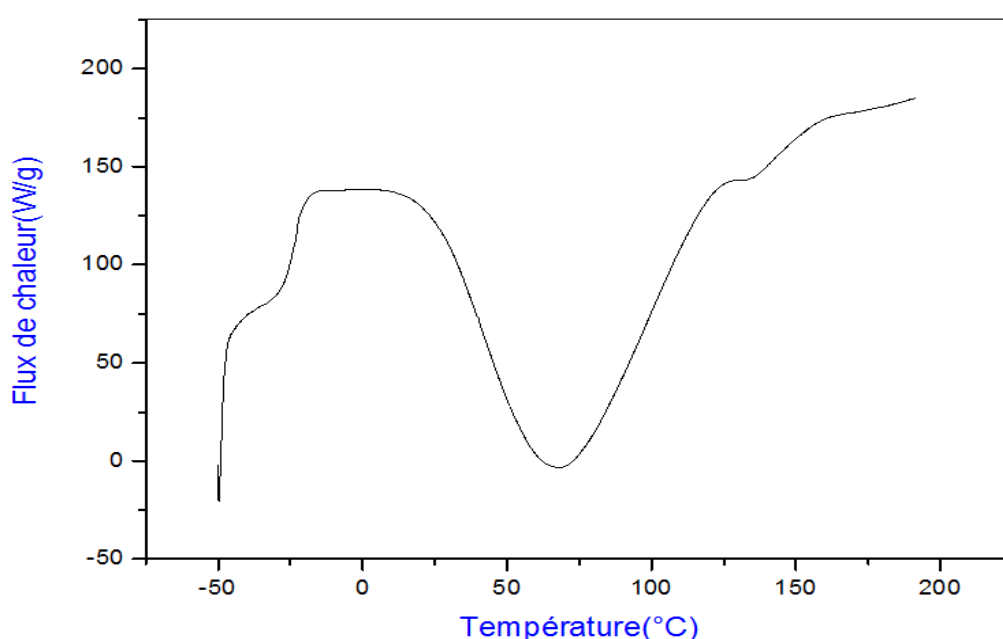


Figure 22:Thermogramme 5°C/min.

En commençant l'essai à partir de la température de -50°C en augmentant la température jusqu'à 200°C avec une rampe de 5°C/min, on observe une première transition sur le profil thermique qui correspond à la température de transition vitreuse (état non réticulé) à environ -33°C. La chaleur totale de la réaction de polymérisation dégagée est de l'ordre de 144,7 J/g.

Dans la **figure 23** sont rassemblés les thermogrammes correspondant aux profils thermiques du mélange réactionnel obtenus à différentes vitesses de chauffe de 5, 7, 10, 15 et 18°C/min

pour des températures allant de -50 à 220°C. Sur l'ensemble des profils thermiques, on remarque la présence d'un épaulement au pic principal. Après un deuxième passage, on s'assure que la réaction est complète. Plus on augmente la vitesse du chauffe et plus la réaction est décalée vers des températures élevées. On remarque la présence des deux pics, un pic principal et un épaulement aux alentours de la température de 140-180°C, le premier correspond à la réaction de réticulation du système réactionnel tandis que l'autre pic est attribué soit à la formation des allophanates [60] soit à la formation des biurets[60], augmentant ainsi la densité de réticulation de réseau. Ceci montre qu'on est en présence d'un système à plusieurs réactions.

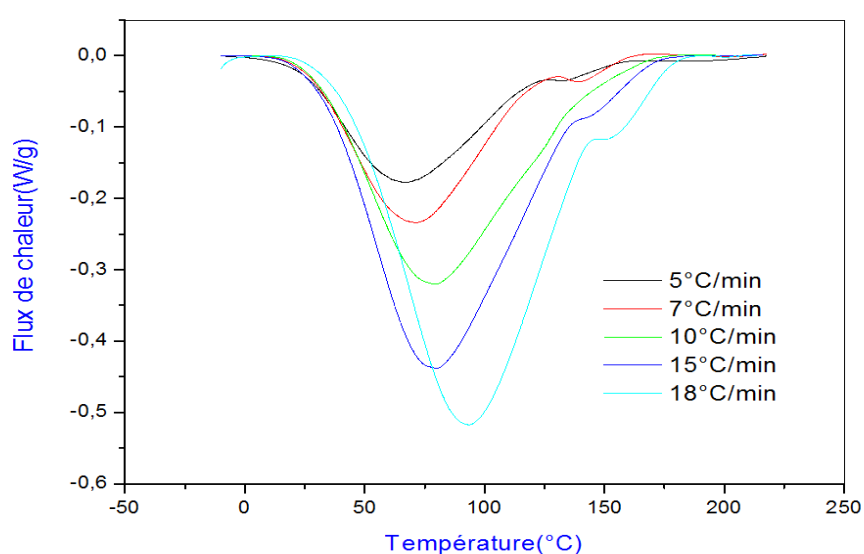


Figure 23: Evolution du flux de chaleur avec la température en mode anisotherme.

Dans le tableau III.1 sont données les valeurs d'enthalpie de réaction en fonction des rampes de températures.

Tableau III.1 : valeurs moyennes d'enthalpie de réaction en fonction des vitesses de chauffe.

Vitesses (°C/min)	Enthalpie de réaction (J/g)
5	147,7
7	154,9
10	155,9
15	164,5
18	174,72

- Méthode de mesure de l'avancement de la réaction

Avant de développer l'aspect cinétique décrivant l'évolution de la transformation des réactifs à n'importe quel moment de la réaction de réticulation, il est nécessaire de mentionner l'avantage principal de ce type de mesure en termes de traitement des données est que le balayage thermique à haute température (220°C) assure une conversion totale. Cela est confirmé pour chaque essai par un deuxième passage en température.

L'analyse thermique en mode dynamique permet de mettre en avant l'effet de la vitesse de chauffe sur la conversion du système réactionnel en l'occurrence le mélange polyols et isocyanates. L'étude des thermogrammes obtenus par DSC traduit la dépendance entre l'enthalpie totale mesurée au cours de la conversion chimique et la vitesse de chauffe. L'enthalpie de la réaction $\Delta H(t)$ correspondant à l'intégration du flux de chaleur $Q(t)$ au cours du temps, le résultat représente en fonction de la température est par conséquent elle dépend de la vitesse de chauffe.

En ce qui concerne le calcul du taux d'avancement de la réaction, la conversion chimique est déterminé pour chaque vitesse de chauffe et elle dépend de l'enthalpie de la réaction obtenue à cette vitesse.

La détermination de l'avancement de la réaction est obtenue à n'importe quel moment de la réaction d'une manière directe par l'intégration des flux de chaleurs.

Notons que certains nombre de précaution doivent prise en compte pour pouvoir déterminer avec précision le taux d'avancement de la réaction.

Au niveau du traitement des données, le signal brut est récupéré. En premier lieu, il est corrigé par une ligne de base établie à partir de points de références : le minimum du signal en début d'essai, après stabilisation de la température (A) et deux points en fin de conversion (B et C). Le signal est enfin intégré, normé et rapporté à la conversion finale qui est totale du fait des températures très élevées atteintes en fin de rampe de température (200°C) comme il est illustré dans la **figure 24**.

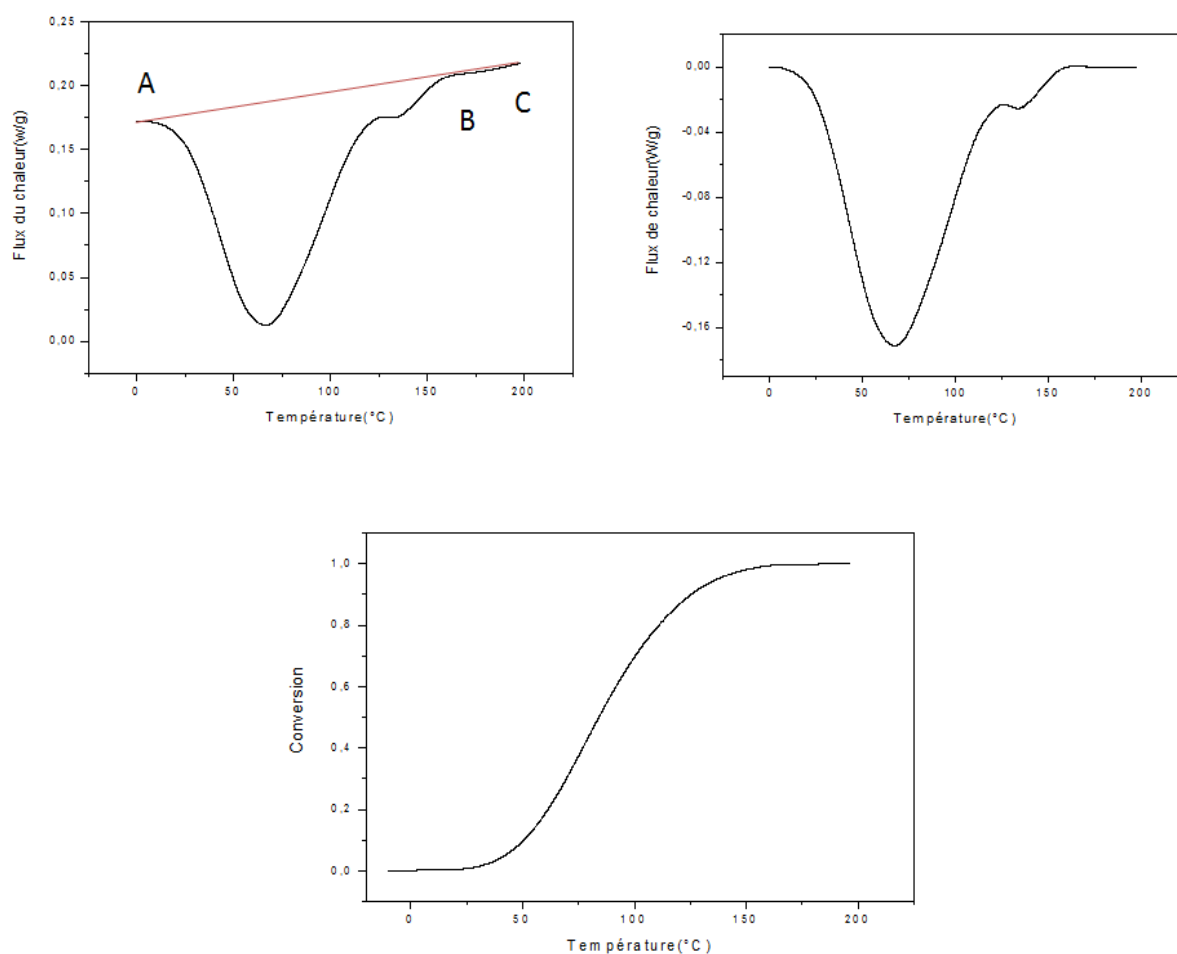


Figure 24: Méthodologie de calcul du taux de conversion en mode anisotherme.

En intégrant les flux de chaleur, nous obtenons les taux de conversions en fonction de la température. La **figure 25** présente les courbes d'évolution du taux de conversion en fonction de la température. On remarque que plus la vitesse augmente plus la conversion chimique est atteinte à des températures élevées.

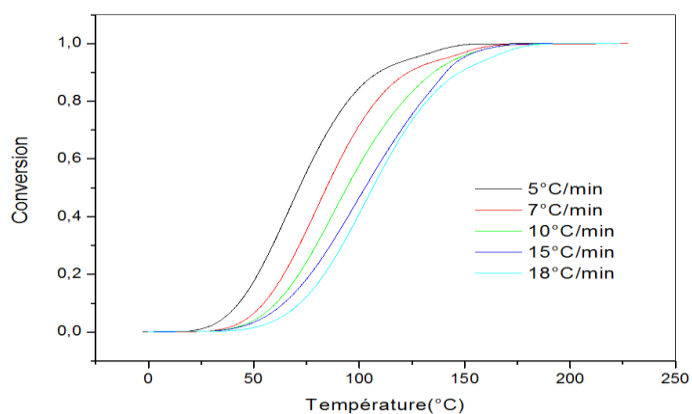


Figure 25: Evolution de la conversion chimique en fonction de la température en mode anisotherme.

Pour étudier la cinétique de la réticulation du mélange réactionnel, nous appliquerons d'abord les méthodes isoconversionnelles et notamment la méthode Kissinger Akahira Sunose (KAS). Cette méthode permet de suivre l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la conversion chimique. La **figure 26** présente l'allure de l'évolution cinétique selon la méthode KAS ainsi que l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de l'avancement de la réaction.

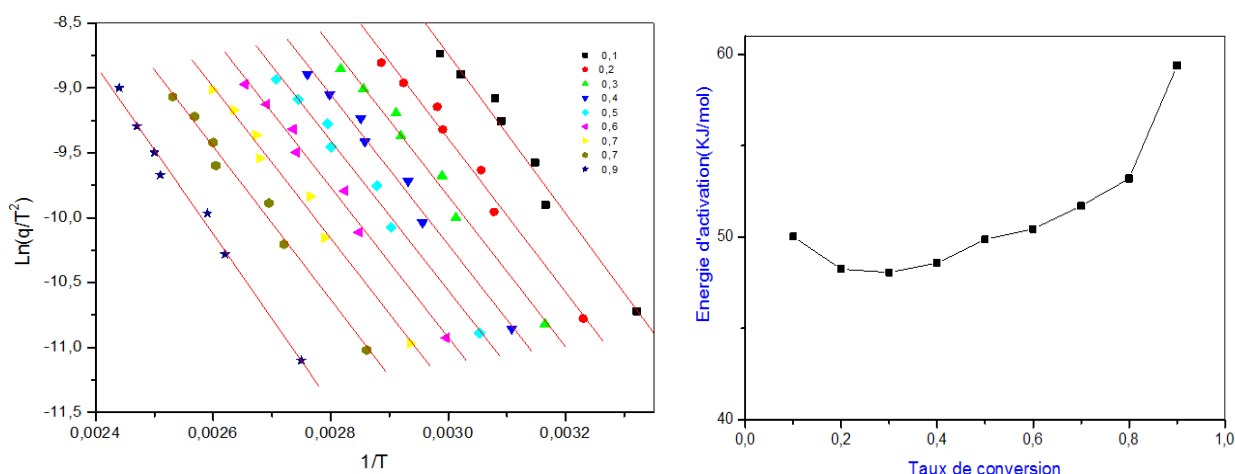


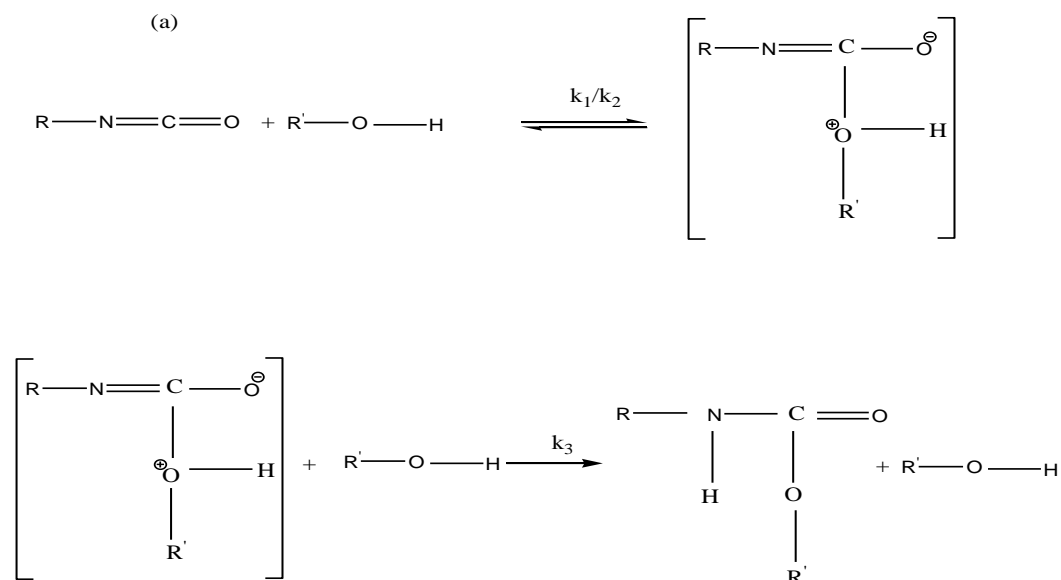
Figure 26: Evolution de la conversion chimique en fonction de la température en mode anisotherme.

D'après le dépouillement des résultats, nous avons trouvé une valeur d'énergie d'activation de 48 kJ/mol pour les faibles conversions, puis un plateau apparaît à une valeur de 45 kJ/mol pour des conversions de l'ordre de 0,6. En fin de conversion, la valeur de l'énergie d'activation augmente vers des valeurs atteignant les 60 kJ/mol. En s'appuyant sur les travaux de Krol[114], les deux premières réactions conduisent à la formation de l'uréthane à partir de deux alcools différents. Pour une énergie d'activation de 60 KJ/mol correspondant à la troisième réaction, cette transformation chimique conduit à la formation des allophanates issus de la formation des isocyanates (qui n'ont pas réagi avec les groupements hydroxyls) avec les uréthanes déjà formés [114]. Cette dernière réaction permet d'augmenter la densité de réticulation de réseau.

Ces résultats expérimentaux peuvent être ensuite être corrélés à des modèles de la littérature ; typiquement le modèle autocatalytique, présente un intérêt ici, **considérant** que notre système réactif ne contient pas de catalyseur. L'idée de base de ce modèle repose sur l'effet de mésomérie ou de résonance de la molécule isocyanate. Ainsi cette propriété

permet aux isocyanates de réagir avec des donneurs comme avec des accepteurs d'électron. Les donneurs d'électron attaquent le carbone des groupes carbonyles tandis que les accepteurs d'électrons attaquent l'oxygène ou l'azote. Donc, il est possible d'accélérer les réactions des groupements carbonyles avec les acides et/ou avec les bases de Lewis. Dans la synthèse de polyuréthane, l'alcool ou la fonction uréthane formée peut jouer le rôle du catalyseur d'où le caractère autocatalytique de ce genre de réaction. Les auteurs qui ont développé ce modèle [115, 116] ont proposé un schéma réactionnel montrant l'effet autocatalytique de l'uréthane et de l'alcool (**figure 27**).

Selon ses auteurs, l'alcool tout comme l'uréthane formé sont capables d'agir comme des catalyseurs à bases de Lewis, avec les groupements NCO pour former un complexe. Ensuite, ce complexe réagit avec un groupement OH pour produire de l'uréthane et un groupement OH ou de l'uréthane.



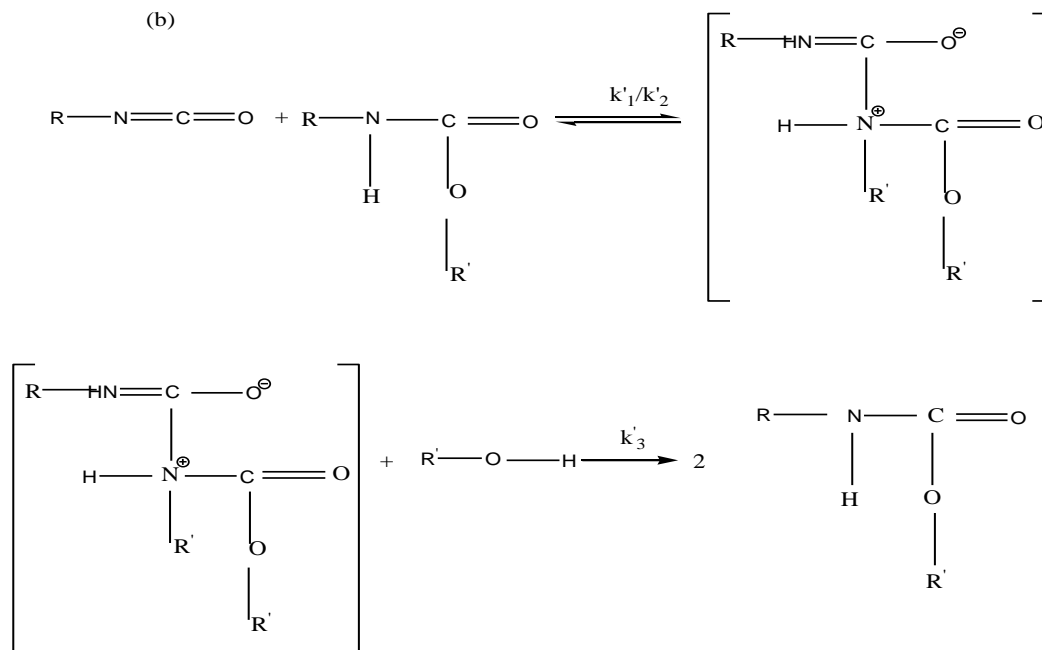


Figure 27: Mécanisme réactionnel par effet autocatalytique (a) alcool (b) uréthane [117,118].

D'après ce schéma réactionnel, la vitesse de réaction s'écrit :

$$-\frac{d[\text{RNCO}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{RNCO}] [\text{R'OH}]^2}{k_2 + k_3 [\text{R'OH}]} \quad (\text{III. 1})$$

Ou :

$$-\frac{d[\text{RNCO}]}{dt} = \frac{k'_1 k'_3 [\text{RNCO}] [\text{R'OH}] [\text{RNHCOOR}']}{k'_2 + k'_3 [\text{RNHCOOR}']} \quad (\text{III. 2})$$

Pour les isocyanates aromatiques, les valeurs de k_2 ou K'_2 sont très grandes par rapport aux valeurs $k_3[\text{R'OH}]$ ou $k'_3[\text{RNHCOOR}']$. Les équations (III.1) et (III.2) deviennent alors :

$$-\frac{d[\text{RNCO}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{RNCO}] [\text{R'OH}]^2}{k_2} \quad (\text{III. 3})$$

Et

$$-\frac{d[\text{RNCO}]}{dt} = \frac{k'_1 k'_3 [\text{RNCO}] [\text{R'OH}] [\text{RNHCOOR}']}{k'_2} \quad (\text{III. 4})$$

En posant : $K_1 = \frac{k_1 k_3}{k_2}$ et $K_2 = \frac{k'_1 k'_3}{k'_2}$

L'équation (III.4) devient :

$$-\frac{d[RNCO]}{dt} = K_1[RNCO][R'OH]^2 + K_2[RNCO][R'OH][RNHCOOR'] \quad (\text{III.5})$$

En introduisant le degré de conversion α et en supposant que $A_0 = [OH]_0 = [NCO]_0$ et $k'_1 = k_1 A_0^2$ et $k'_2 = (k_2 - k_1) A_0^2$, le modèle autocatalytique sera exprimé par la relation (III.6) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K'_1 + K'_2 \alpha)(1 - \alpha)^2 \quad (\text{III.6})$$

Le modèle empirique de Kamal et Serror peut représenter une extension de ce modèle :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (\text{III.7})$$

Si l'on tient compte de l'effet de la vitesse de chauffe, l'équation (III.6) devient:

$$\frac{d\alpha}{dt} = q \frac{d\alpha}{dT} = (K'_1(T) + K'_2(T)\alpha)(1 - \alpha)^2 \quad (\text{III.8})$$

Le modèle cinétique qui se présente sous la forme d'une équation différentielle non linéaire à coefficients non constants est résolu numériquement à l'aide de la méthode de Runge d'ordre 4. La **figure 28** permet de visualiser le modèle adopté dans notre étude par rapport aux résultats obtenus expérimentalement. Les résultats numériques (en traits fins) s'adaptent bien aux courbes expérimentales (traits discontinus).

Cela confirme que le mécanisme autocatalytique est le mieux adapté pour suivre l'évolution cinétique dans notre étude.

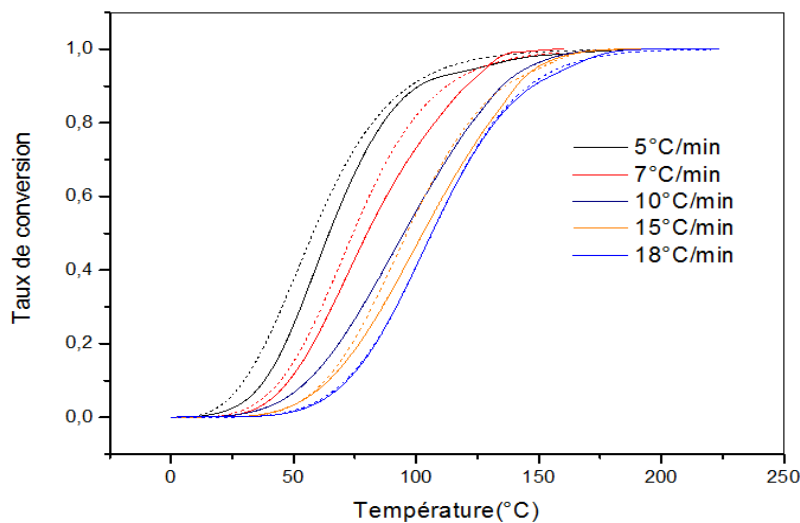


Figure 28: Evolution du taux d'avancement avec la température (mode anisotherme).
Résultats numériques (traits pleins) – Résultats expérimentaux (trait discontinu).

III.2. Analyses rhéologiques

Cette étude consiste à décrire le comportement rhéologique du mélange réactif et à établir les lois rhéocinétiques en mode anisotherme afin de se rapprocher des conditions réelles que l'on peut rencontrer dans le procédé de rotomoulage. Les balayages en températures sont effectués entre 30°C et 140°C à différentes rampes de température de 5, 7, 10, 12 et 15°C/min.

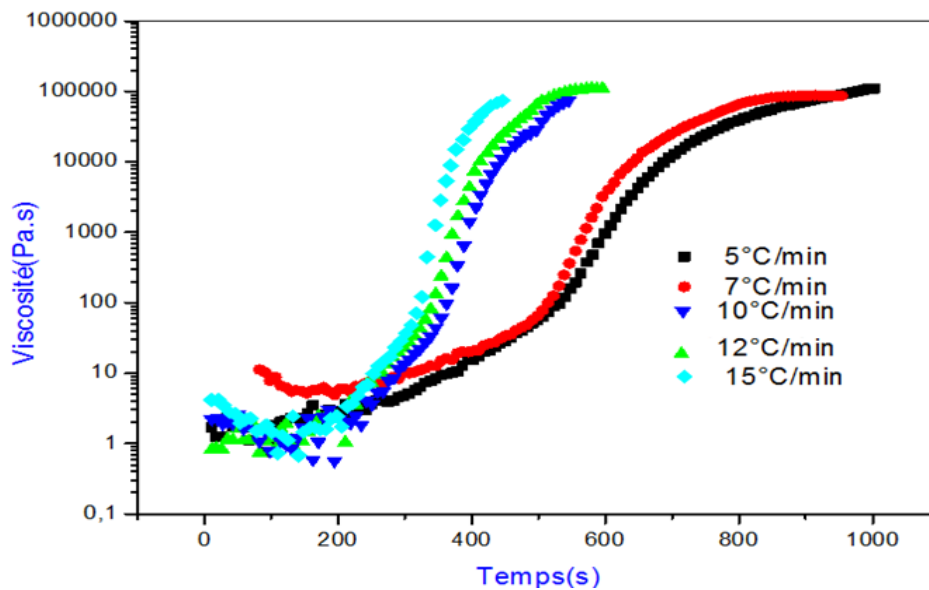


Figure 29: Evolution de la viscosité à différentes vitesses de chauffe.

Sur la **figure 29** sont illustrés les changements de la viscosité du mélange réactionnel à différentes vitesses de chauffe. Plus on augmente la vitesse de chauffe et plus la viscosité tend vers l'infini rapidement. Toutes les courbes présentent une légère diminution de la viscosité dans les premiers moments de l'analyse. Cela s'explique par le fait que bien que la température ait augmenté, la réaction n'a pas encore débuté. Nous constaterons une augmentation importante de la viscosité au fur et à mesure que la réaction avance sous l'effet de la température. Cette augmentation devient très rapide au-delà du point de gel.

Généralement, la fréquence de cisaillement a un effet sur l'évolution de la viscosité. Pour étudier l'effet de la fréquence sur l'évolution de la viscosité, nous avons réalisé des essais à différentes fréquences de sollicitations (**Figure 30**). Jusqu'à un certain point, le matériau a un caractère newtonien et au-delà de ce point la viscosité dépendra sensiblement de la fréquence. Elle est d'autant plus grande que la fréquence est faible. Le même comportement est observé pour les différentes rampes de températures.

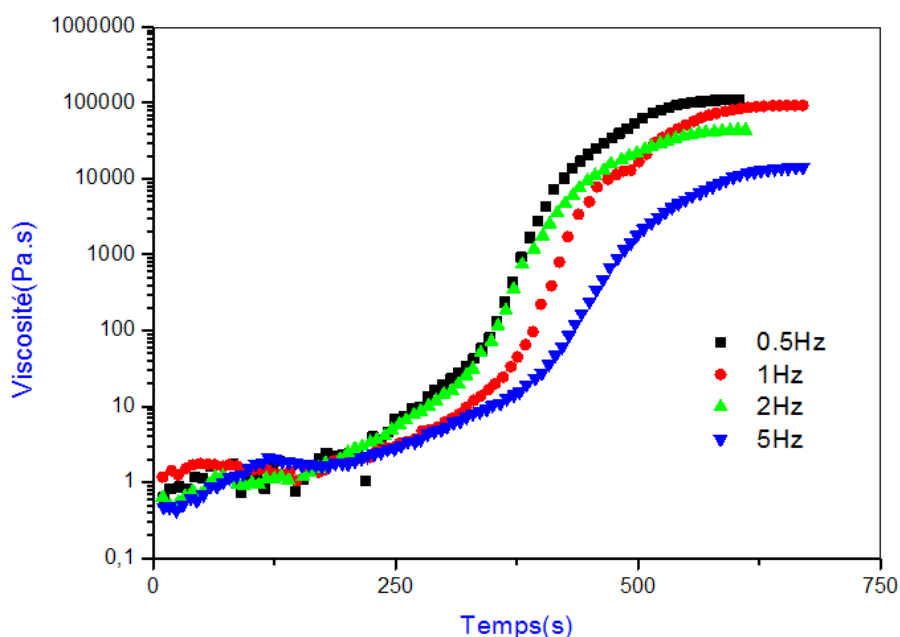


Figure 30: Influence de la fréquence de cisaillement sur la viscosité à 15°C/min.

Pour le comportement du mélange réactionnel au voisinage de point de gel, nous constatons un comportement différent à celui trouvé dans des conditions isothermes.

Dans le mode isotherme, le point de gel est déterminé par l'intersection des facteurs de perte en mode multifréquence. Dans le mode anisotherme, on constate une chute brutale de facteur de perte au voisinage du point de gel suivie par une remontée du fait de l'assouplissement du système réticulé dû à l'augmentation de température (**figure 31**). Le même constat est observé pour les différentes rampes de températures.

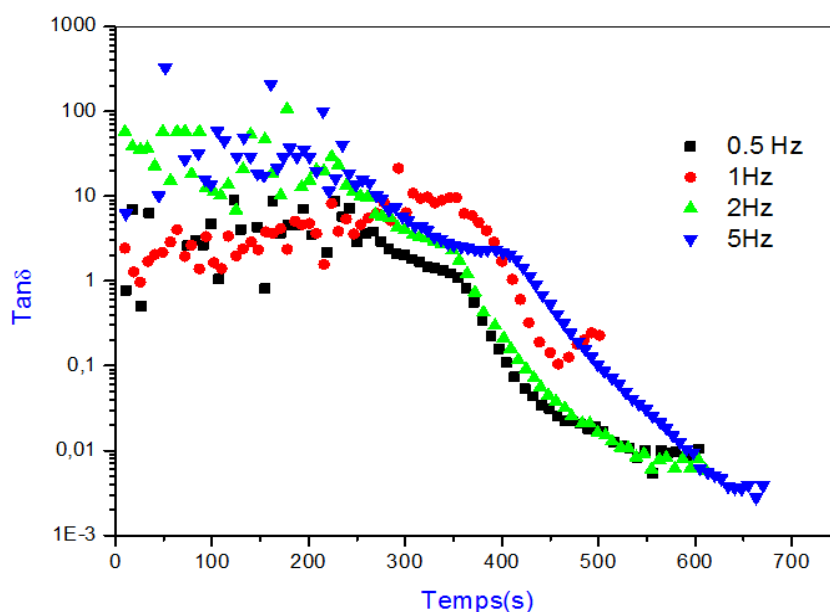


Figure 31: Evolution du facteur de perte au cours du temps à 10°C/min.

Le point de gel peut être également déterminé par le point d'intersection entre le module élastique G' et le module visqueux G'' .

Dans la **figure 32** sont représentées les évolutions des deux modules élastiques et visqueux en fonction du temps pour le mélange réactif du polyuréthane. Les essais sont réalisés à une vitesse du chauffe de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ avec un passage de température de 25 à 140°C à différentes fréquences 0.5 , 1.2 et 5Hz . On constate que le temps de gel augmente au fur et à mesure que la fréquence augmente.

Pour vérifier la dépendance du temps de gel avec la fréquence, nous allons mesurer le point de gel à différents vitesses de chauffe (tableau III.2). Contrairement à la vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, où le point de gel mesuré augmente au fur et à mesure que la fréquence de sollicitation augmente, cette évolution pour les autres rampes de chauffage, est aléatoire par rapport à la fréquence de cisaillement.

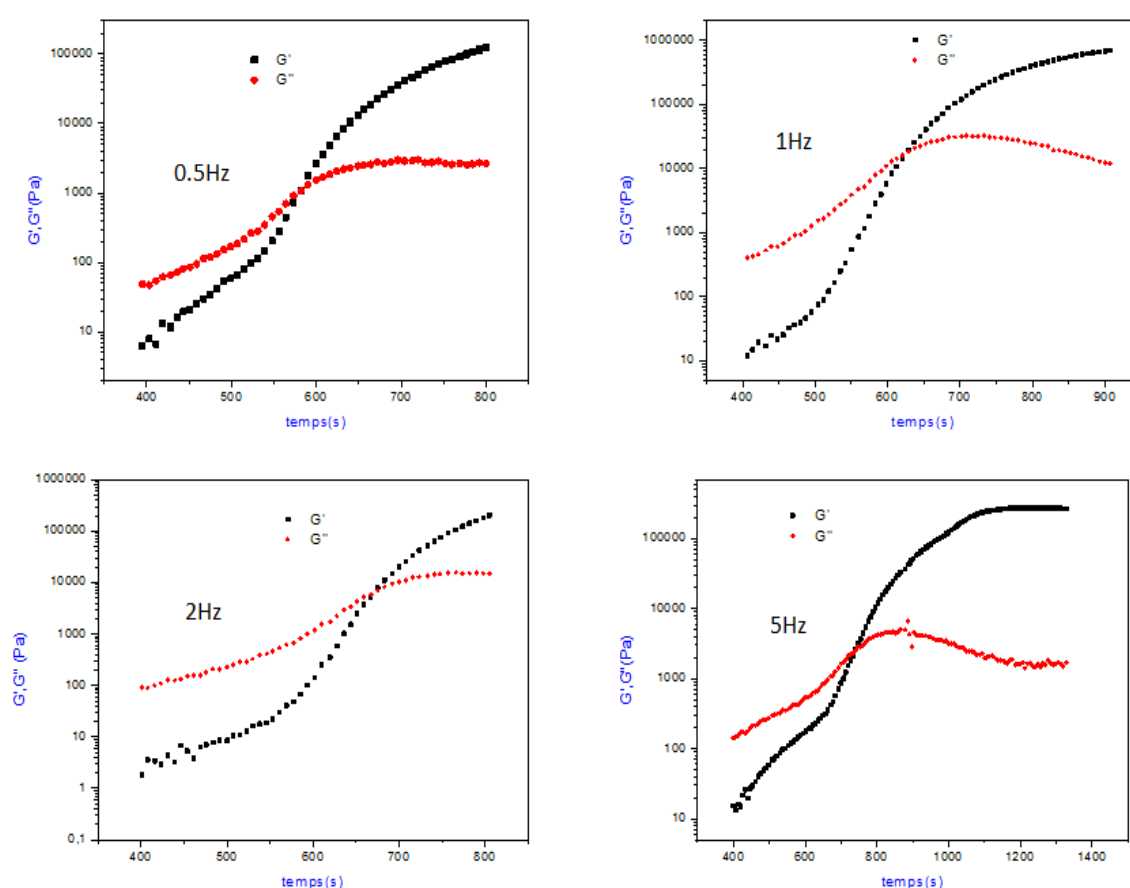


Figure 32: Evolution des modules élastique et visqueux à une vitesse de chauffe $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et à différentes fréquences.

Dans le tableau III.2 sont rassemblées les valeurs du point de gel : temps, température et conversion obtenues à différentes montées de température et à différentes valeurs de fréquence.

Tableau III.2 : les températures, temps et conversion chimiques au point de gel à différents rampes de températures

vitesse(°C/min) Fréquence(Hz)		5	7	10	12	15
0.5	t(s)	573	523	393	347	326
	T(°C)	75.27	89.24	94.2	87.76	109.56
	α_{gel}	0.6	0.59	0.51	0.56	0.57
1	t(s)	613	513	392	322	317
	T(°C)	84.27	84.52	93.5	96.43	107.24
	α_{gel}	0.62	0.53	0.51	0.52	0.54
2	t(s)	667	525	411	354	290
	T(°C)	87.27	90.44	98.07	104.35	97.19
	α_{gel}	0.65	0.6	0.54	0.57	0.5
5	t(s)	734	567	435	330	327
	T(°C)	90.64	95.44	101.26	99.32	109.45
	α_{gel}	0.68	0.56	0.6	0.54	0.56

III.2.1.Modèle rhéocinétique adopté

L'objectif de cette partie du travail consiste à trouver un modèle mathématique régissant l'évolution de la viscosité en fonction de l'avancement de la réaction jusqu'au point de gel. Pour cela, nous allons utiliser le modèle de Castro et Macosko :

$$\eta(\alpha, T) = \eta_0(T) \cdot \left(\frac{\alpha_{gel} - \alpha}{\alpha_{gel}} \right)^{a+b\alpha} \quad (III. 9)$$

Le modèle Macko-castro est un modèle semi-empirique dédié aux formulations thermodurcissables décrivant l'évolution de la viscosité en fonction du taux de l'avancement de la réaction en conditions isotherme comme en conditions anisotherme. Dans le dernier mode, les paramètres a et b dépend de la rampe de température et les relations décrivant leurs évolutions doit être exprimée par des relations mathématiques comportant entre autre l'effet de la température. Les paramètres de l'équation sont ajustés par régression des données expérimentales tout en satisfaisant la condition de minimisation de la fonction objectif suivante :

$$fO = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (n_{\text{modèle}} - n_{\text{expérimental}})^2 \quad (\text{III. 10})$$

Pour $\eta_0=0.94$, $a=-0.042T-0.48$ et $b=-0.051T+1.84$, le modèle permet de reproduire la courbe expérimentale obtenue à une vitesse de 5°C/min et décrit d'une manière satisfaisante l'évolution de la viscosité en fonction de la conversion chimique pour un écart quadratique moyenne de l'ordre de 0,21 (**figure 33**).

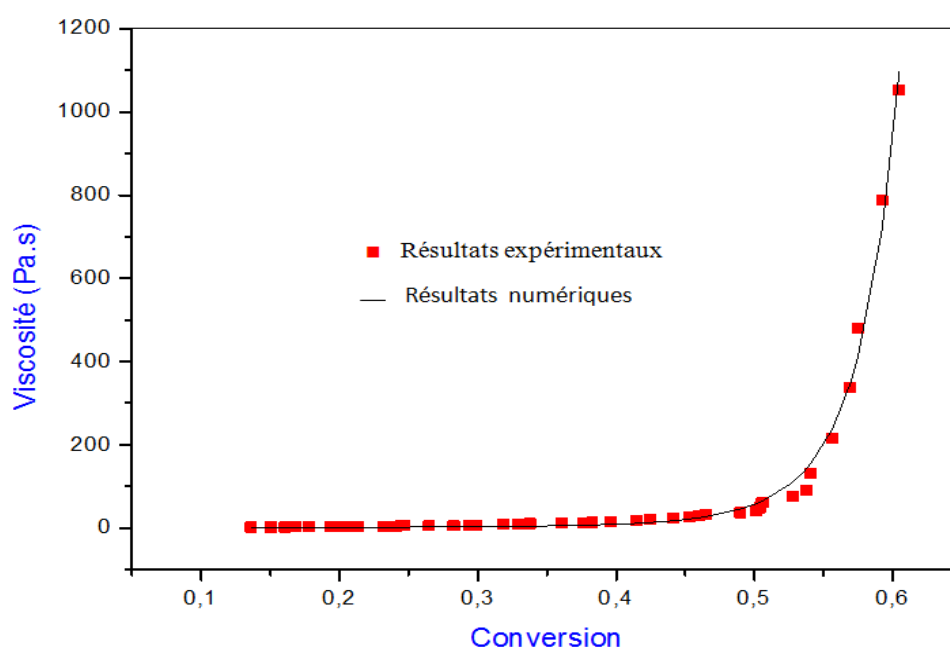


Figure 33:Confrontation modèle (-) expérience (■). Evolution de la viscosité en fonction du taux d'avancement de la réaction à 5°C/min.

Les différents relations donnant a et b en fonction de la température obtenus pour les différentes montées de température ainsi que l'écart quadratique moyen sont rassemblés dans le tableau III.3 :

Tableau III.3 : les valeurs de η_0 , a et b, du modèle Castro et Macosko, écart quadratique σ , calculés à différentes fréquences et pour différentes rampes de température.

	5	7	10	12	15
$\eta_0(\text{Pa.s})$	0.94	1.07	2.07	1.06	1.05
a	-0.042T-0.48	-0.06T-1.62	0.037T+1.812	0.052T+2.45	-0.074T+2.29
b	-0.051T+1.84	-0.0032T-0.12	-0.0029T-14	-0.21T-0.17	-0.462T-14.53
σ	0.21	2.44	1.00	0.98	1.22

III.2.1.Effet du taux de cisaillement sur la viscosité

Nous avons supposé précédemment que le système réactif se comporte jusqu'au point du gel comme un fluide newtonien parce qu'on a supposé que la viscosité demeure faible jusqu'à ce point d'une part et d'autre part les forces de cisaillement sont négligeables car le moule tourne à faibles vitesses (n'excédant pas les 10 tr/min). Le but de cette partie consiste alors à définir une loi de comportement rhéologique du système réactif pour tenir compte du caractère non-newtonien du mélange réactionnel en vue de l'intégrer dans le code SPH appliqué au rotomoulage.

Pour connaître le comportement rhéologique du notre système réactif durant sa mise en œuvre, nous allons mesurer l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement réelle. A cet effet, la gamme de mesure du taux de cisaillement est calculée sur la base de la réalisation d'une pièce de diamètre $d=120$ mm ayant une épaisseur finale de l'ordre de 5mm.

En effet, à une vitesse de 10 tr/min qui correspond à la vitesse maximale d'une rotomouleuse, la surface interne du moule se déplace à 0,062m/s rapportée à une épaisseur d'une pièce produite de 5 mm, il découle un cisaillement de 12 s^{-1} . Certes, le moule tourne à une vitesse constante, mais dans un milieu fluide, le mouvement d'une couche de fluide peut induire le mouvement des autres couches créant ainsi un gradient de vitesse. On peut alors supposer l'existence d'un profil de vitesse engendrant un gradient de cisaillement. A cet effet, nous allons réaliser des essais de mesures de viscosités sur une gamme de cisaillement allant de 10^{-2} à 20 s^{-1} .

Pour suivre l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, nous avons travaillé en géométrie plateaux parallèles de diamètre 25 mm avec un entrefer de 0,5 mm et les essais seront effectués à une rampe de température de 7°C/min.

La figures 34-36 montrent l'évolution de la viscosité du système réactif à une montée de température de 7°C/min en fonction respectivement du taux de cisaillement, de la température et du taux de conversion. Nous observons un comportement rhéoépaississant aux premiers moments de l'analyse (zone I) que l'on attribue à la réaction de réticulation du polyuréthane puis on enregistre une diminution de la viscosité dû aux forces de cisaillement caractérisant un effet rhéofluidisant (zone II). Dans cette de gamme de mesure l'effet de cisaillement est prédominant aux effets de réaction de polymérisation. Puis, on observe une réaugmentation de la viscosité (zone III) que l'on attribue à la formation des groupements Allophanates qui vont augmenter le réseau thermodurcissable.

Ce comportement est en parfait d'accord avec les résultats cinétiques obtenus par analyses thermiques qui montrent que notre mélange réactionnel est le siège de plusieurs réactions.

A partir d'un certain taux de cisaillement, une augmentation brusque de la viscosité est observée.

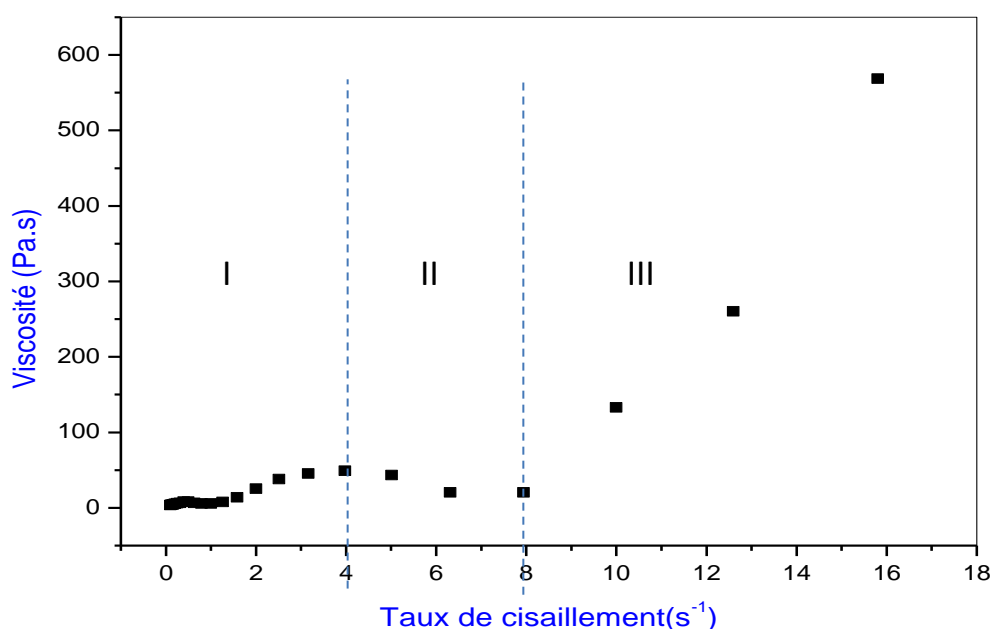


Figure 34:variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement.

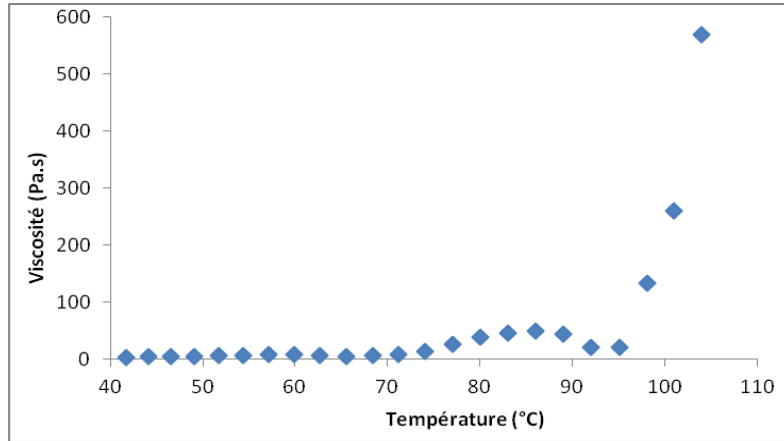


Figure 35:variation de la viscosité en fonction de la température.

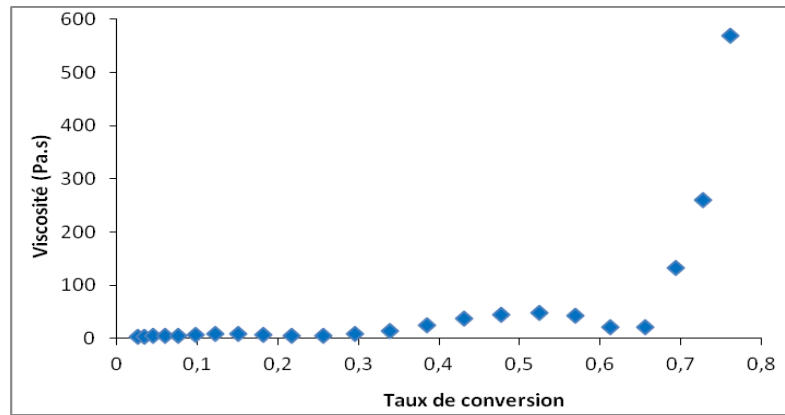


Figure 36:variation de la viscosité en fonction du taux de conversion.

Généralement, l'évolution de la viscosité des systèmes évolutifs est attribuée aux réactions chimiques entre ingrédients du mélange réactionnel et à cet effet la modélisation de la viscosité est définies par des lois rhéocinétiques. En revanche, ces lois décrivent uniquement le caractère newtonien du mélange therm durcissable et pour pouvoir étudier le caractère non-newtonien, nous devons établir des corrélations décrivant l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et également de l'avancement de la réaction de polymérisation. Toutefois, l'étude de ce genre de comportement dans la littérature est rare et souvent les lois sont empiriques et elles sont établies par combinaisons des lois rhéologique et des lois rhéocinétique comme la loi de puissance et la loi de macko-castro que l'on va appliquer pour modéliser la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et en fonction de l'avancement de la réaction dès le début de la réaction jusqu'à point de gel[105]:

$$\eta = k \dot{\gamma}^{\beta} \exp\left(\frac{c}{T}\right) \cdot \left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel}-\alpha}\right)^{a+b\alpha} \quad (III. 11)$$

Ce modèle est confronté avec les données expérimentales en utilisant la méthode de moindre carré. Les résultats sont représentés dans le tableau III.4 et sur les **figures 37-39** où on peut observer un accord plus au moins satisfaisant entre les deux types de résultats. Toutefois, cette étude doit être bien approfondie pour mieux décrire le caractère non newtonien et établir des lois de comportement rhéologiques mécanistiques dédiés aux formulations de polyuréthane thermodurcissable.

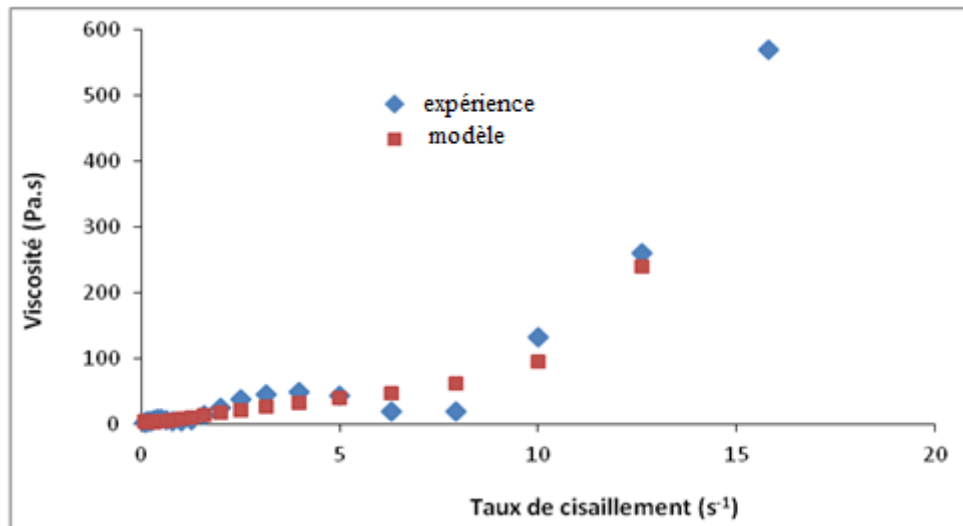


Figure 37:Confrontation modèle - expérience. Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement.

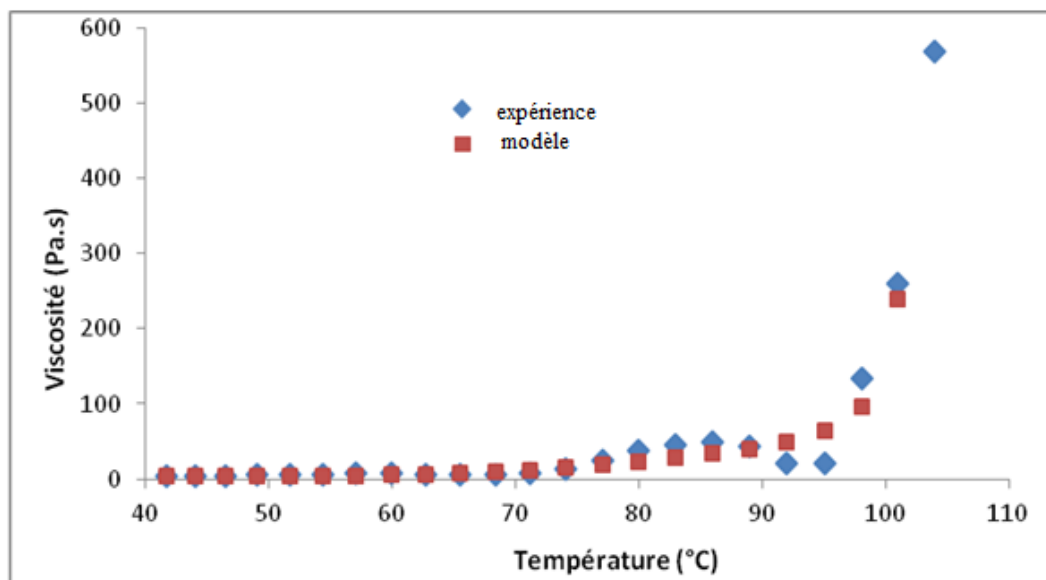


Figure 38:Confrontation modèle - expérience. Evolution de la viscosité en fonction de la température.

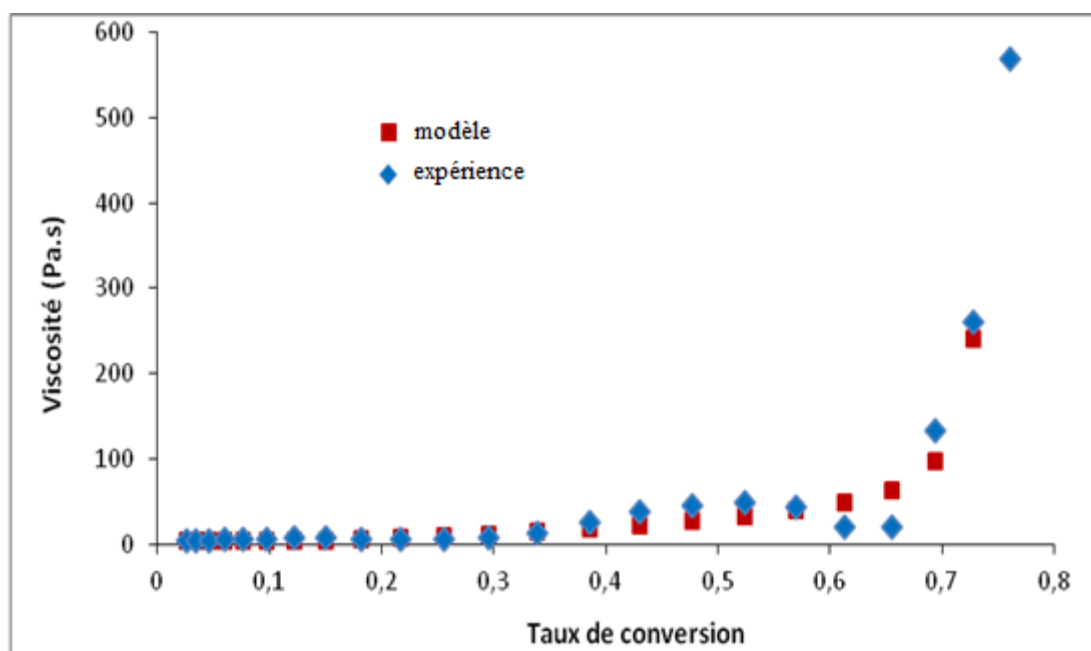


Figure 39:Confrontation modèle - expérience. Evolution de la viscosité en fonction du taux de conversion.

Tableau III.4: Les valeurs de constates du modèle rhéologique.

k	β	C	a	b
0,5	0,9	-10	10	-10

III.3.Profil thermique

Le but de cette partie du travail est de déterminer expérimentalement l'évolution de la température du mélange réactionnel en fonction du temps afin de connaître les conditions réelles de mise en œuvre des pièces thermodurcissables.

Pour ce faire, nous introduisons une quantité de 240g au moule afin de réaliser des pièces de 3mm d'épaisseur selon l'Équation I.1. Pour chaque essai des thermocouples ont été utilisés afin de mesurer la température de l'air interne au centre du moule et la température extérieure à proximité du moule. La température interne du moule est fixée à 30°C. Pour le four la température de consigne est fixée à 85°C. Nous allons présenter le diagramme temps-température (t-T) superposé à celui de la viscosité-temps (η ,t) pour illustrer les changements de températures et la variation de la viscosité de mélange réactionnel au cours du temps (**figure 38**).

On peut constater sur la **figure 40**, une rampe de température quasi linéaire de 7°C/min puis une augmentation de la température que l'on peut attribuer à l'exothermie de la réaction.

La courbe de viscosité, obtenue à une vitesse de chauffe de 7°C/min, est présentée sur le même diagramme que la courbe (t-T) pour illustrer l'évolution de la viscosité du mélange réactionnel selon les conditions réelles de la mise en œuvre des pièces plastiques.

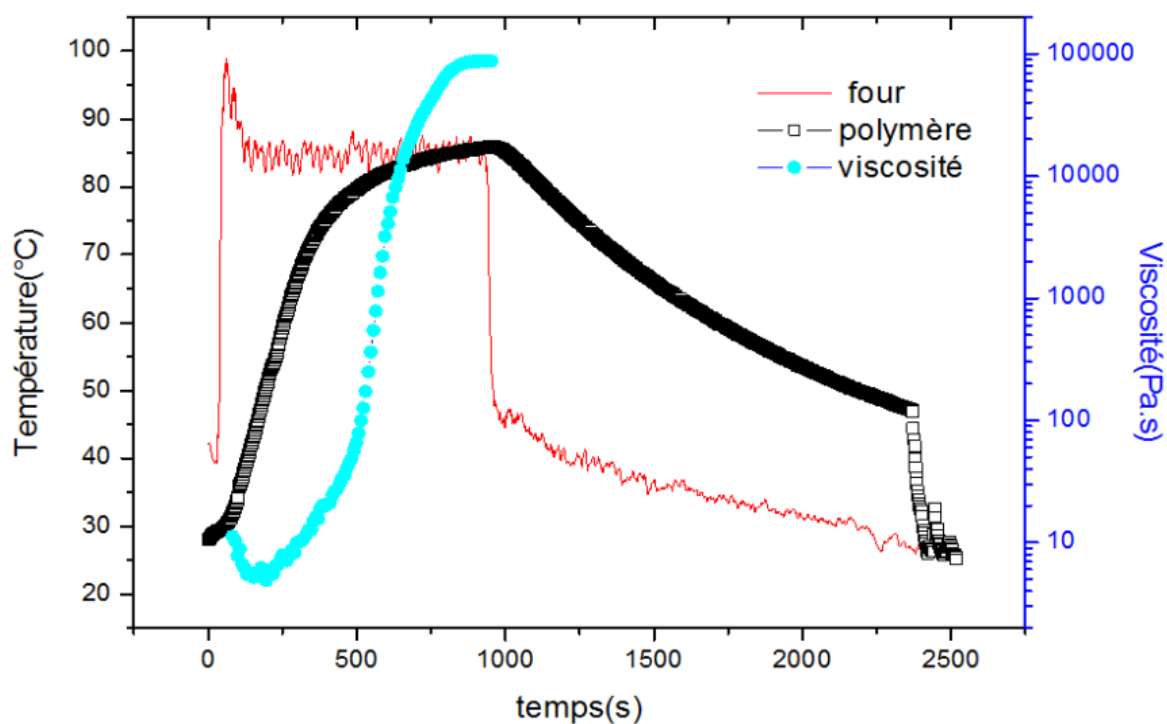


Figure 40: Superposition diagramme t-T et variation de la viscosité à 7°C/min.

III.4. Synthèse de l'étude expérimentale

Dans ce chapitre, nous avons étudié la cinétique et la rhéocinétique du mélange réactionnel en mode dynamique et nous avons modélisé l'évolution de l'avancement de la réaction ainsi que le changement de la viscosité en mode anisotherme afin de se rapprocher aux conditions réelles de la mise en œuvre.

Pour cela, nous nous sommes basés sur une série d'analyses thermiques et rhéologiques à différentes vitesses de chauffe.

En premier lieu, nous avons montré que le modèle autocatalytique permet de décrire de manière satisfaisante l'évolution de la cinétique en mode dynamique de la réaction de réticulation du polyuréthane.

Quant à la rhéocinétique, la loi de Macko-Castro est utilisée pour suivre l'évolution de la viscosité en fonction du taux d'avancement de la réaction. Un bon accord **est noté** entre les résultats numériques de ce modèle et ceux obtenus expérimentalement.

En dernier lieu, des mesures de viscosité en fonction du taux de cisaillement sont effectuées pour étudier le comportement non-newtonien du système réactif. Le comportement rhéologique observé est en parfait d'accord avec les résultats cinétiques obtenus par analyses thermiques et dans l'évolution de la viscosité dépend fortement des réactions mis en jeu. Grâce à ces analyses, une loi empirique a été validée pour notre système réactionnel qui relie la viscosité aux paramètres liés au procédé et au matériau.

CHAPITRE IV

Simulation numérique du procédé du rotomoulage réactif

Dans le chapitre précédent, des lois décrivant le comportement cinétique et rhéologique du mélange réactionnel de polyuréthane à différentes vitesses de chauffe ont été établies. Dans ce chapitre, nous allons traiter la modélisation et simulation de l'écoulement du système réactif lors du rotomoulage réactif en utilisant la méthode Smoothed Particle Hydrodynamics « SPH ».

Ensuite, nous présentons l'organisation du code où nous allons voir comment préparer le domaine d'étude et les outils permettant de traiter les résultats de nos simulations.

IV.2.Principe de la méthode SPH

La méthode SPH était initialement destinée à la modélisation du comportement de gaz en astrophysique mais fut ensuite étendue à l'étude de mécanique des fluides. Elle fut adaptée aux solides [119] et à la métallurgie [120,121]. La méthode SPH est également utilisée pour simuler l'écoulement dans les procédés de mise en œuvre des polymères [122]. Cette méthode ne cesse de progresser et elle est appliquée pour traiter des problèmes complexes dans le domaine d'ingénierie [123,124].

Comme déjà mentionné, cette méthode traite des problèmes hydrodynamiques dont les champs de variables comme la densité, la vitesse et l'énergie...etc. sont sous forme d'équation à dérivées partielles (EDP). Généralement, ce genre d'équation n'a pas de solution analytique et le recours aux méthodes d'analyse numérique est alors inévitable. Pour ce faire, on commence à discrétiser le domaine d'étude où ces équations(EDP) sont définies. Ensuite, on applique une méthode permettant d'approximer les valeurs du champ de ses fonctions ainsi que leurs dérivées. Cette fonction d'approximation est appliquée aux EDP pour produire un ensemble d'équations différentielles ordinaires(EDO) en notation discrète que l'on peut résoudre en utilisant l'une des méthodes standards d'intégration des méthodes conventionnelles de différences finies.

Le fondement de la méthode SPH est basé sur les considérations citées ci-dessus. En premier lieu, nous représentons le domaine par un ensemble de particules réparties d'une manière arbitraire, sans aucune connectivité entre particules, d'où le caractère sans maillage de la méthode. Ensuite, nous utilisons une fonction de type Kernel comme une méthode d'intégration afin d'estimer l'approximation de n'importe quel champ (vitesse, densité, pression...etc.). Puis, nous réalisons un passage en notation discrète afin d'estimer le champ d'une fonction en s'appuyant sur les propriétés des particules. La représentation intégrale

et les dérivées des champs sont remplacées par des sommations des propriétés de la particule et ses voisines dans un domaine local dit support compact. Par la suite, l'approximation de chaque particule est effectuée à chaque pas de temps, et par conséquent l'utilisation des particules dépend uniquement de la distribution actuelle locale des particules. Ensuite, l'approximation de la particule est effectuée avec tous les termes liés aux champs de fonctions dans les EDP afin de générer un ensemble d'équations différentielles ordinaires(EDO) en forme discrète en respectant seulement le temps. Enfin, ces EDO sont résolus avec des algorithmes d'intégration explicites [125].

En d'autre terme, le formalisme SPH est basé sur la convolution des champs par une fonction de Dirac sur un domaine Ω :

$$f(\vec{r}) = \int_{\Omega} f(\vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' \quad (IV. 1)$$

Pour les besoins du calcul, la distribution de Dirac est remplacée par une fonction de forme plus régulière autrement appelée noyau $W(\vec{r} - \vec{r}', h)$ dont le support est caractérisé par une longueur de lissage h (ou le domaine d'influence) et elle doit vérifier un certain nombre de conditions à savoir :

- W doit être normalisée : $\int_{\Omega} W(r - r', h) dr' = 1$
- W doit avoir un support compact : $W(r - r') = 0$, pour $|x - x'| > kh$
- W doit être positive : $W(r - r') \geq 0$ pour tout r' compris dans le support de r
- W doit être paire (symétrie)

IV.2.1.Choix du noyau

Le noyau choisi pour approximer la fonction de Dirac peut être par exemple une fonction gaussienne ou une Spline. Dans nos simulations deux fonctions de pondération sont intégrées dans le code.

La première est de type Gaussienne :

$$W(r, h) = \alpha_d e^{-\left(\frac{r}{h}\right)^2} \quad (IV. 2)$$

où α_d est égale à $1/(\pi^{1/2}h)$, $1/(\pi h^2)$ et $1/(\pi^{3/2}h^3)$, respectivement en une, deux et trois dimensions.

La deuxième est une fonction Spline cubique:

$$W(r, h) = \alpha_D \begin{cases} 1 - \frac{3}{2} \left(\frac{r}{h}\right)^2 + \frac{3}{4} \left(\frac{r}{h}\right)^3 & 0 \leq \frac{r}{h} \leq 1 \\ \frac{1}{6} \left(2 - \frac{r}{h}\right)^3 & 1 \leq \frac{r}{h} \leq 2 \\ 0 & \frac{r}{h} \geq 2 \end{cases} \quad (\text{IV. 3})$$

avec α_D égale à $10/(7\pi h^2)$ en 2D et $1/(\pi h^3)$ en 3D.

Cette dernière fonction, la plus utilisée au sein de la communauté SPH, est celle qui nous a fourni les résultats les plus satisfaisants. Nous l'avons donc utilisée pour toutes nos simulations.

IV.2.2.Approximation discrète du schéma d'interpolation

Une fois choisi, l'interpolateur amenant d'une description continue des variables dans l'espace à la description discrète de ces mêmes variables, il faut préciser la manière dont cette discrétisation va être opérée.

Pour un volume infinitésimal de la particule ∇v_b , on peut ainsi calculer la masse des particules b par :

$$m_b = \nabla v_b \rho_b \quad (\text{IV. 4})$$

Où ρ_b représente la masse volumique de la particule b.

En remplaçant la fonction Dirac par une fonction de pondération du type Kernel, et $d\vec{r}'$ par ∇v_b dans (IV. 1) , le produit de convolution en notation discrète devient:

$$\left\{ \begin{array}{l} f(\vec{r}) \cong \sum_b f(b) W(a - b, h) \nabla v_b \\ f(\vec{r}) = \sum_b f(b) W(a - b, h) \frac{1}{\rho_b} (\nabla v_b \rho_b) \\ f(\vec{r}) = \sum_b f(b) W(a - b, h) \frac{1}{\rho_b} (m_b) \end{array} \right. \quad (\text{IV. 5})$$

Que l'on peut aussi écrire sous la forme :

$$f(\vec{r}) = \sum_b \frac{m_b}{\rho_b} f(b) W_{a,b} \quad (\text{IV. 6})$$

Les deux dernières équations représentent l'approximation discrète pour une particule a , où la somme est effectuée sur l'ensemble des particules voisines comprises dans le domaine d'influence de la fonction de pondération. m_b et ρ_b sont respectivement la masse et la masse volumique de la particule b (figure 41).

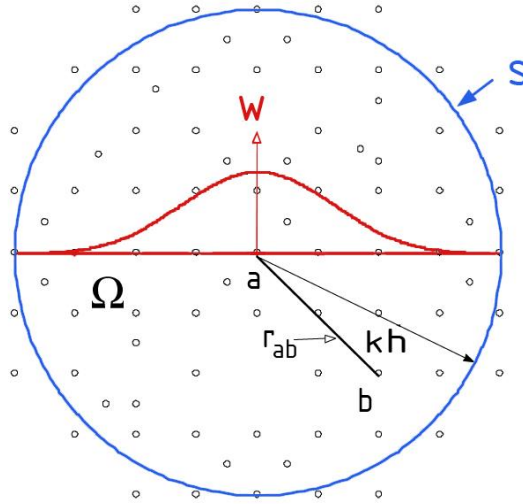


Figure 41: Approximation d'une particule a , à l'aide des particules se trouvant dans le domaine de la fonction kernel représentée par un cercle de rayon kh .

IV.3. Discretisation du système d'équations par SPH

L'étude de l'écoulement de fluide est gouvernée par les équations de conservation de Navier-Stokes qui traduisent la conservation de masse, de quantité de mouvement ainsi que la conservation d'énergie. Pour décrire le comportement thermodynamique, on associe à ce système d'équation une équation d'état pour décrire le comportement thermodynamique.

IV.3.1. Equation de conservation de masse

En formalisme SPH, l'équation de continuité en notation discrète est écrite sous la forme :

$$\frac{d\rho_a}{dt} = \sum_b m_b (\vec{v}_a - \vec{v}_b) \cdot \vec{\nabla} W_{ab} \quad (\text{IV. 7})$$

où ρ_a est la masse volumique de la particule, \vec{v}_a sa vitesse et m_b est la masse de la particule b .

Cette équation montre clairement que le gradient de densité d'une particule est lié à la vitesse relative entre cette particule et ses particules voisines. Cette équation est fréquemment utilisée dans le cas de fluides très faiblement compressibles. Cette formulation est numériquement stable et n'est pas affectée par les surfaces libres ou les discontinuités

de masse volumique [126]. Il est important d'utiliser cette forme d'équation de continuité pour prédire les écoulements à surfaces libres comme ceux intervenant lors du rotomoulage réactif.

IV.3.2. Equation de conservation de quantité de mouvement

L'équation de conservation de quantité de mouvement en formalisme SPH peut s'écrire sous différentes formes. Parmi elles, on trouve celle contenant un terme de viscosité artificielle, un terme introduit permettant la simulation des ondes de choc et surtout de stabiliser le schéma numérique :

$$\frac{d\vec{v}_a}{dt} = - \sum_b m_b \left[\left(\frac{P_b}{\rho_b^2} + \frac{P_a}{\rho_a^2} \right) + \Pi_{ab} \right] \vec{v}_a W_{ab} + \vec{g} \quad (\text{IV.8})$$

avec :

Π_{ab} : viscosité artificielle

P_a : pression de la particule a

ρ_a : masse volumique de la particule a

η_a : viscosité dynamique de la particule a

\vec{g} : gravité

Plusieurs termes de viscosité artificielle ont été présentés dans la littérature. Dans notre code nous pouvons utiliser celles développées par Monaghan[127] (équation IV.9) et Cleary[128] (équation IV.10):

$$\Pi_{ab} = \begin{cases} \frac{-\alpha \bar{c}_{ab} \mu_{ab} + \beta \mu_{ab}^2}{\bar{\rho}_{ab}} ; & v_{ab} \cdot r_{ab} < 0 \\ 0 ; & v_{ab} \cdot r_{ab} > 0 \end{cases} \quad (\text{IV.9})$$

$$\Pi_{ab} = \frac{\xi}{\rho_a \rho_b} \frac{4\eta_a \eta_b}{(\eta_a + \eta_b)} \frac{v_{ab} \cdot r_{ab}}{r_{ab}^2 + \varepsilon^2} \quad (\text{IV.10})$$

où :

$$\mu_{ab} = \frac{h v_{ab} \cdot r_{ab}}{r_{ab}^2 + \eta^2}$$

v_{ab} et r_{ab} : vitesse et position relatives ($v_a - v_b$ et $r_a - r_b$)

\bar{c}_a et $\bar{\rho}_{ab}$: moyenne de la célérité et de la masse volumique ($\frac{c_a + c_b}{2}$ et $\frac{\rho_a + \rho_b}{2}$)

η^2 et ε^2 : constantes très faibles afin d'éviter le zéro si $r_{ab}^2 = 0$

α , β et ξ : constantes liées au problème

Des travaux antérieurs menés par notre équipe portant sur ces deux types de viscosité ont permis de conclure que la viscosité proposée par Monaghan (équation IV.9) était la mieux adaptée dans le cas de vitesses élevées et de chocs, comme celles rencontrées dans le cas test de la rupture de barrage. Quant à celle développée par Cleary (équation IV.10), elle fournit de meilleurs résultats dans les cas où la vitesse de l'écoulement est plus faible et pour un régime laminaire. Elle permet également de mieux simuler les écoulements plus visqueux.

Une autre formulation de l'équation de conservation de la quantité de mouvement fréquemment utilisée par la communauté SPH est celle développée par Morris[129] (équation IV.11). Elle fait intervenir la viscosité physique du fluide :

$$\frac{d\vec{v}_a}{dt} = - \sum_b m_b \left(\frac{P_a}{\rho_a^2} + \frac{P_b}{\rho_b^2} \right) \vec{\nabla} W_{ab} + \sum_b \frac{m_b (\eta_a + \eta_b) v_{ab}}{\rho_a \rho_b} \left(\frac{1}{r_{ab}} \frac{\partial W_{ab}}{\partial r_a} \right) + \vec{g} \quad (\text{IV. 11})$$

Dans nos simulations, nous allons utiliser la viscosité physique développée par Morris qui convient le mieux pour simuler le rotomoulage réactif car on peut associer à chaque particule une viscosité qui peut varier dans le temps.

IV.3.3. Equation de conservation d'énergie

Pour décrire la variation de l'énergie associée à chaque particule, nous allons utiliser l'expression développée par Cleary[128] :

$$\frac{dE_a}{dt} = \sum_b \frac{4m_b}{\rho_a \rho_b} \frac{k_a k_b}{k_a + k_b} T_{ab} \frac{r_{ab} \cdot \nabla_a W_{ab}}{r_{ab}^2 + \epsilon^2} \quad (\text{IV. 12})$$

k_a et k_b sont les conductivités thermiques des particules a et b . T_{ab} est la différence de température entre les particules a et b . Cette équation implique des conductivités explicites qui peuvent varier. Ceci permet de simuler efficacement les transferts de chaleur entre plusieurs matériaux ayant différentes conductivités thermiques. Le transfert thermique entre le moule et le mélange réactif peut donc être simulé. Les conditions aux limites thermiques sont par défaut des conditions adiabatiques, à cause de l'absence des particules voisines, avec lesquelles peuvent avoir bien des échanges thermiques. Les conditions des frontières isothermes sont réalisées à l'aide de particules solides dont la température est fixée.

IV.3.3. Equation d'état

Dans notre étude, on suppose que le fluide est faiblement compressible, ce qui va permettre l'emploi d'une équation d'état, exprimant la pression dynamique en fonction de la masse volumique. Dans la littérature, on trouve plusieurs formulations de l'équation d'état. La plus utilisée est celle développée par Batchelor [130] et modifiée par Monaghan [131] (équation IV.13).

$$P = P_0 \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma - 1 \right] \quad (\text{IV. 13})$$

où P_0 est déterminé par la relation suivante :

$$P_0 = \frac{c_s^2 \rho_0}{\gamma} \quad (\text{IV. 14})$$

Avec c_s la vitesse du son dans le milieu pour la masse volumique de référence et γ un paramètre constant et généralement égal à 7.

IV.4. Recherche des particules voisines

Étant donné que la fonction de lissage W est à support compact, seules les particules comprises dans un rayon kh de la $i^{\text{ème}}$ particule vont avoir une contribution non nulle dans l'équation (IV.6). Il est donc indispensable de trouver une méthode de recherche des voisins qui soit optimale et par conséquent permettent d'alléger cette opération. La méthode naïve consiste à effectuer une double boucle sur l'ensemble des n points en ne gardant que celles trouvées dans le domaine d'étude (support compact). Cependant, le coût de cette méthode sera très élevé puisque pour l'ensemble des particules, on aura besoin de N^2 opérations. Pour établir le voisinage des particules d'une manière optimale, il existe d'autres algorithmes performants parmi lesquels on peut citer par exemple l'algorithme en arbre [132] ou bien le tri par boîte (linked-list) [133]. C'est ce dernier algorithme que nous allons utiliser dans nos simulations.

On rappelle que la longueur de lissage h est constante pour toutes les particules. Pour ce faire, on superpose une grille cartésienne au domaine de calcul. Généralement, la taille des cellules est de deux fois la longueur de lissage ($2h$). Puis, pour chaque particule a , on

identifie le numéro de la cellule à laquelle elle appartient. Dans un tableau, on stocke pour chaque particule la boîte à laquelle elle appartient et son rang dans cette boîte.

Avec cet algorithme, on sait que les voisins d'une particule a se trouvent dans la même boîte qu'elle et probablement dans les huit boîtes autour dont on connaît les coordonnées et le nombre de particules qu'elles contiennent. Si la distance entre la particule a et une particule b qui se trouvent dans une des huit boîtes est inférieure au support, les deux particules sont répertoriées comme voisines l'une de l'autre. De plus, seules les particules qui se trouvent dans des boîtes de rang supérieur à celui de la boîte contenant la particule a sont testées car les autres l'ont déjà été (**figure 42**). Grâce à cet algorithme, dont la mise en œuvre est assez simple, le temps à la recherche des particules voisines est considérablement réduit à $n \log n$ opérations.

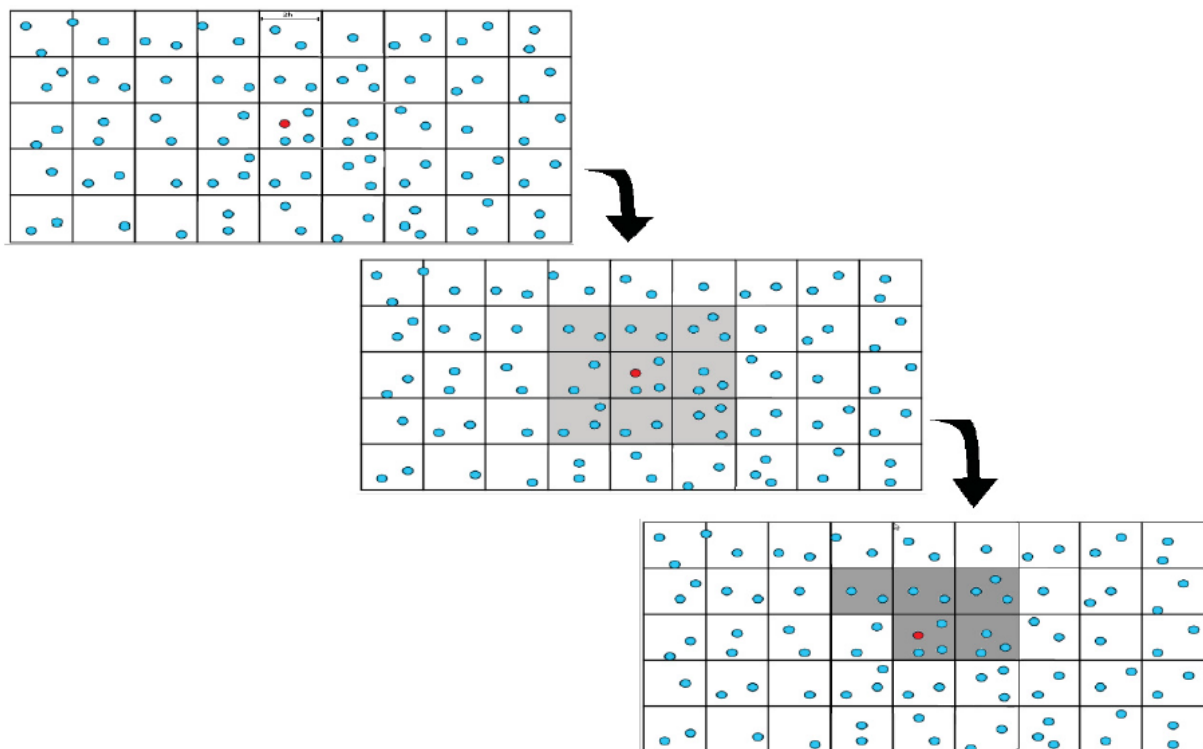


Figure 42: Recherche des voisins par l'algorithme linked-list.

IV.5. Conditions aux limites

Le traitement des conditions aux limites représente un point délicat pour les méthodes particulières en général et la méthode SPH ne déroge pas à cette règle. Les difficultés proviennent de deux points distincts : l'un concerne l'application à proprement parler des conditions aux limites sur les points mobiles que sont les particules. L'autre difficulté vient de l'incomplétude du support compact en limite de domaine. En effet, en s'approchant

d'une des frontières du domaine, le point de discrétisation voit son support d'interpolation associé intersecter cette frontière. Dans la littérature, plusieurs approches ont été proposées pour traiter le problème des conditions aux limites [127, 134,129]. Principalement, il existe deux manières d'imposer des conditions aux particules SPH à l'aide des particules fantômes qui vont influencer les particules du fluide dans leur comportement, ou d'une force les maintenant dans le domaine.

L'idée de base de la méthode des particules fantômes [135] repose sur l'annulation des flux à la paroi (condition de non pénétration) par symétrie de l'écoulement par rapport à cette paroi. En étendant fictivement le domaine de calcul par création de particules fantômes ne discrétisant aucune partie du domaine réel, on satisfait d'abord la condition à la limite de glissement sur la paroi, puis cela permet par ailleurs de compléter le support d'interpolation des particules « réelles » lorsque celles-ci s'approchent de la paroi. Ceci convient pour notre application de rotomoulage par exemple mais pas dans le cas test de la rupture de barrage où les vitesses sont plus importantes. Cependant, dans une configuration 3D, le moule doit être représenté par plusieurs couches de particules « fantômes » ce qui augmente considérablement les temps de calculs des simulations puisque ces derniers sont directement liés au nombre total de particules. Quant aux particules « répulsives », une seule couche de particules est employée pour représenter la frontière. Pour empêcher les particules fluides de pénétrer au-delà de la frontière solide, une force est appliquée entre la particule solide du moule et sa particule fluide voisine. Un type de potentiel de Lennard-Jones est utilisé comme force de répulsion, PB_{ab} :

$$PB_{ab} = \begin{cases} D \left[\left(\frac{r_0}{r_{ab}} \right)^{n_1} - \left(\frac{r_0}{r_{ab}} \right)^{n_2} \right] \frac{x_{ab}}{r_{ab}^2} & \left(\frac{r_0}{r_{ab}} \right) \leq 1 \\ 0 & \left(\frac{r_0}{r_{ab}} \right) > 1 \end{cases} \quad (IV. 15)$$

Les valeurs des paramètres n_1 et n_2 sont généralement de 12 et 4 respectivement. D doit être choisi dans le même ordre de grandeur que la racine carrée de la vitesse la plus élevée. r_0 est la distance à partir de laquelle les particules fluides commencent à interagir avec les particules solides du moule.

En dépit du gain du temps, les particules du mélange réactif ne peuvent pas adhérer au moule en adoptant ce genre de conditions aux limites. A cet effet, notre équipe a développé

un modèle d'adhésion permettant aux particules du polymère d'adhérer au moule. La **figure 43** est une représentation schématique des particules fluides et des particules solides représentant la frontière. Ces dernières peuvent être des particules représentant le moule ou bien des particules de matière adhéree qui commencent à former la pièce. La distance d'adhésion (d_{adhe} : Δ) correspond à la distance de la frontière à partir de laquelle les particules fluides peuvent adhérer. Pour qu'une particule fluide adhère, trois critères doivent être vérifiés :

- La viscosité effective de la particule η_a doit être supérieure à la viscosité d'adhésion η_{adhe} , viscosité à partir de laquelle le matériau commence à adhérer à la paroi.
- La distance de la particule fluide avec la frontière (r_{ab}) doit être inférieure à la distance d'adhésion Δ .
- Le temps d'exposition t_{expo} de la particule fluide doit être supérieur au temps d'adhésion t_{adhe} . Le compteur est déclenché lorsque $r_{ab} \leq \Delta$, mais si pendant un instant $r_{ab} > \Delta$ alors le compteur est remis à zéro.

η_{adhe} et t_{adhe} sont des paramètres physiques liés à la rugosité et à la vitesse de rotation du moule. Δ est un paramètre numérique et est typiquement choisi pour être de même ordre de grandeur que la longueur de lissage. Quand la gélification du polymère intervient, le matériau se rigidifie et il n'y a plus d'écoulement. La pièce fabriquée peut alors être retirée du moule. Pour simuler le phénomène de gélification, le reste des particules fluides qui n'ont pas encore adhéré doivent se fixer. Ainsi lorsque les viscosités des particules fluides η_a atteignent la viscosité au point de gel η_{gel} , elles se fixent même si les critères mentionnés ci-dessus ne sont pas vérifiés. Après cette étape la simulation du procédé est terminée.

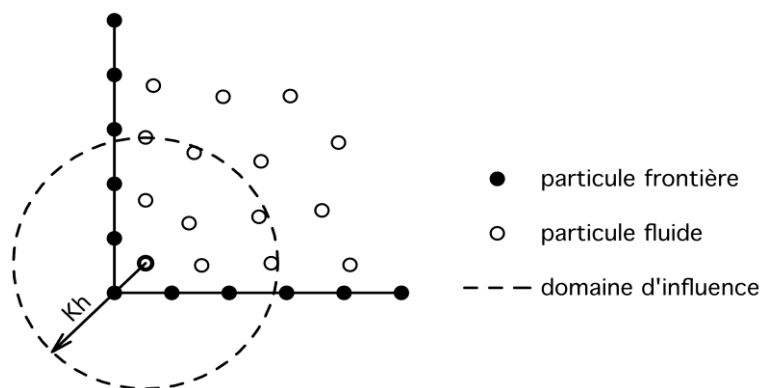


Figure 43:Schéma d'adhésion des particules.

IV.6.Déplacement des particules

Après avoir discrétisé le problème dans l'espace, nous souhaitons le résoudre de manière à avoir sa solution à n'importe quel instant t . Nous allons donc utiliser une intégration numérique en temps. Plusieurs schémas d'intégration sont utilisés dans la littérature : Euler simple, Leap-frog, schéma prédicteur-correcteur, Schéma de Verlet [136] et la méthode Newmak [137]. Le schéma d'Euler simple n'est pas stable et souvent les autres méthodes d'ordre supérieur sont utilisées dans les simulations SPH. Dans nos simulations, la méthode de Newmak est utilisée. Il s'agit d'une méthode explicite d'ordre 2, dans laquelle, les expressions de la vitesse, de la position et de la masse volumique des particules sont calculées selon les équations suivantes:

$$v_a^{n+1} = v_a^n + \Delta t((1 - \alpha)a_a^n + \alpha a_a^{n+1}) \quad (\text{IV. 16})$$

$$x_a^{n+1} = x_a^n + \Delta t v_a^n + \Delta t^2((0.5 - \beta)a_a^n + \beta a_a^{n+1}) \quad (\text{IV. 17})$$

$$\rho_i^{n+1} = \rho_i^n + \Delta t((1 - \alpha)\dot{\rho}_i^n + \alpha \dot{\rho}_i^{n+1}) \quad (\text{IV. 18})$$

Avec x la position, v la vitesse et a l'accélération. De plus $\alpha = 0,5$ et $\beta = 0,25$.

IV.7.Avance en temps

Dans la méthode SPH, la résolution du système d'équations du problème discret est strictement explicite. Ceci implique que le choix du pas de temps Δt doit respecter la condition Courant-Friedrichs-Lewy (CFL) :

$$\Delta t \leq 0.25 \frac{h}{v} \quad (\text{IV. 19})$$

où h et v sont respectivement la longueur de lissage et la vitesse.

Monaghan [138] et Morris [129] ont introduit deux autres critères qui sont liés à la nature physique du problème : un critère qui prend en considération la diffusion visqueuse ν et un autre qui prend en considération les forces extérieures f :

$$\Delta t \leq 0.25 \min \left(\frac{h}{f} \right)^{1/2} \quad (\text{IV. 20})$$

$$\Delta t \leq 0.125 \frac{h^2}{\nu} \quad (\text{IV. 21})$$

Où f est le module de la force s'exerçant sur une particule et ν correspond à la viscosité cinématique du fluide.

Enfin, pour accélérer le temps de calcul, le code SPH a été parallélisé en utilisant l'application libre OpenMP® (Open Multi-Processing) [129].

IV.8.Modèle rhéocinétique

Grace aux analyses rhéologiques menées dans la partie expérimentale, un modèle reliant le changement de la viscosité en fonction du taux de l'avancement de la réaction de réticulation, est donné par la relation (IV. 22) :

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^{a+b\alpha} \quad (IV. 22)$$

où α_{gel} est le taux de conversion au point de gel et a et b sont des constantes.

IV.9.Organisation du solveur SPH

Comme toute méthode numérique dédiée à l'étude de mécanique de fluide numérique, notre solveur SPH est organisé en trois grandes étapes :

- ✓ Représentation de la géométrie dont le but de borner le domaine d'étude ;
- ✓ Résolution dans le domaine d'étude des équations fondamentales de la mécanique des fluides, que l'on peut éventuellement coupler aux équations de transfert thermique ou de réaction chimique ;
- ✓ Traitement de résultats à l'aide d'un logiciel de post-traitement pour visualiser les différents champs (température, pression, vitesse...etc.)

IV.9.1.Construction du domaine d'étude

La première étape en mécanique des fluides numérique consiste à borner le domaine de simulation. Pour créer notre domaine d'étude, nous avons recours au logiciel de maillage Gambit®. Le domaine créé englobe le système réactif et les frontières. Le type et la taille du maillage sont ensuite à définir tout comme les conditions aux limites. A partir de ces données, le domaine d'étude est représenté et il sera ensuite lu par une des fonctions du code SPH pour simuler la fabrication des pièces par rotomoulage.

La **figure 44** montre le maillage sous Gambit® par des éléments triangulaires espacés d'une distance de 7mm du domaine d'étude. L'ensemble du maillage de la pièce est constitué d'environ 90000 nœuds. Le moule utilisé pour la simulation SPH sera donc représenté par 30000 particules espacées chacune de 7 mm.

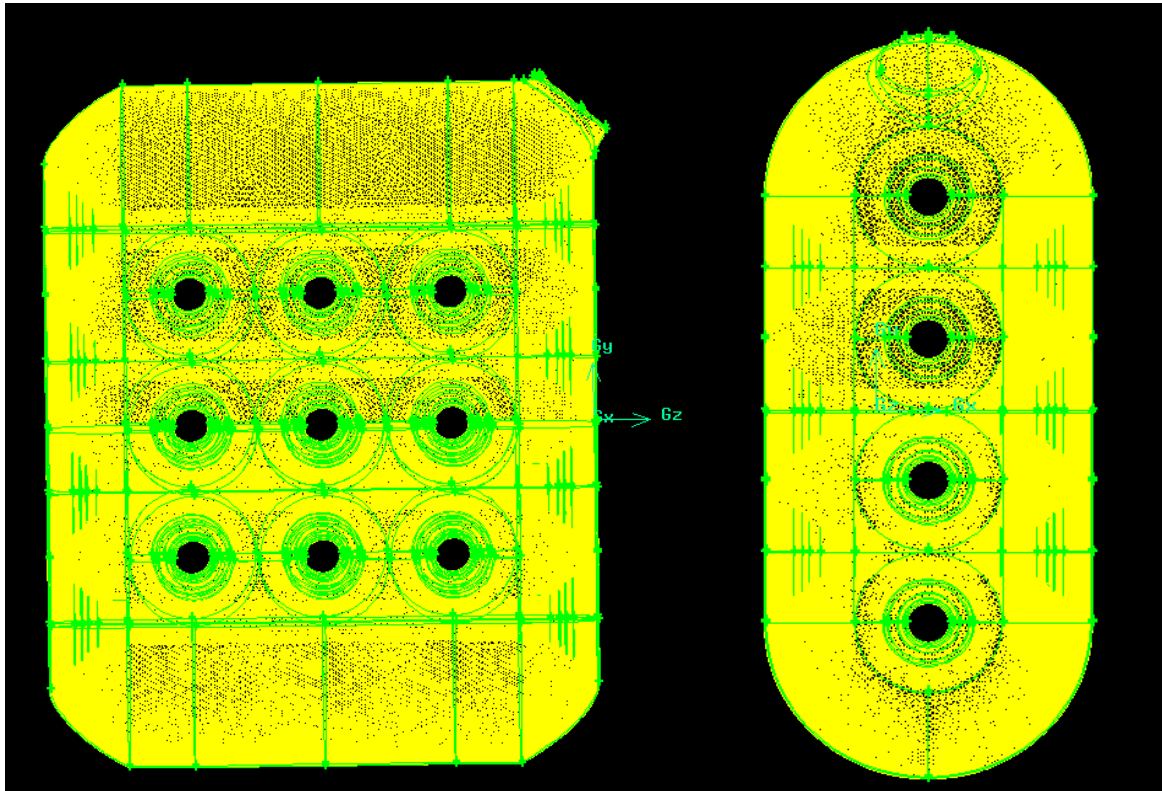


Figure 44:Génération du domaine d'étude par maillage sous gambit.

IV.9.2.Organigramme du code SPH

La structure générale du code SPH utilisé pour simuler le rotomoulage réactif est présentée sur la **figure 45**.

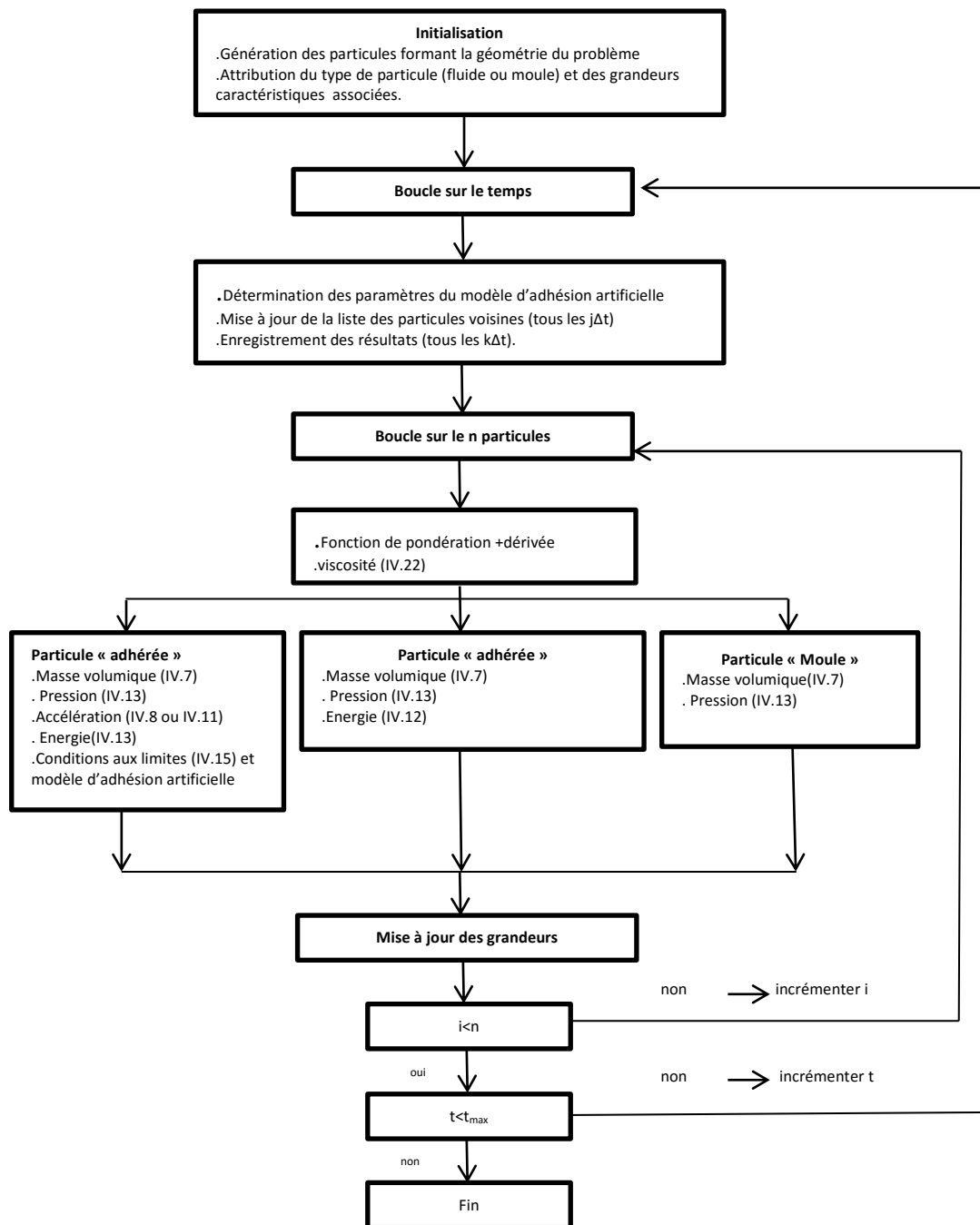


Figure 45:Génération du domaine d'étude par maillage sous gambit.

IV.9.3.Traitement des résultats

Pour visualiser et analyser les résultats de simulations, deux logiciels seront utilisés : Matlab® et Paraview®. Matlab® sera essentiellement utilisé pour traiter les résultats de simulation de tension de surface. Nous allons distinguer trois types de particules : interface, fluide et en

dernier lieu les particules du moule. La **figure 46** illustre un exemple du traitement des résultats issus de la simulation des effets de tension de surface pour un moule cylindrique. Les particules d'interface sont représentées en couleur rouge tandis que les particules du fluide et du moule sont représentées respectivement, en couleur verte et bleue.

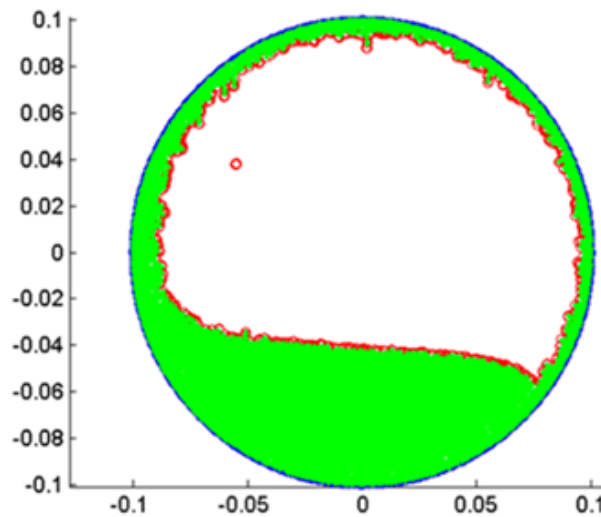


Figure 46: Génération du domaine d'étude par maillage sous gambit.

Le code SPH génère trois fichiers de résultats en « vtk » : un pour les particules solides constituant le moule, un autre pour les particules fluides représentant le mélange réactif et un dernier pour les particules ayant adhéré et qui forment la pièce rotomoulée.

On peut ainsi visualiser et analyser séparément ces différents éléments en utilisant les diverses fonctionnalités du logiciel ParaView®.

La **figure 47** donne un aperçu de l'espace de travail de cet outil. Le moule d'un réservoir cylindrique est représenté en transparence et on peut observer l'écoulement du fluide réactif à l'intérieur avec illustration du champ de température et le temps de simulation. La partie droite de la figure montre la partie adhérente du réactif à la surface interne du moule et la formation de la pièce.

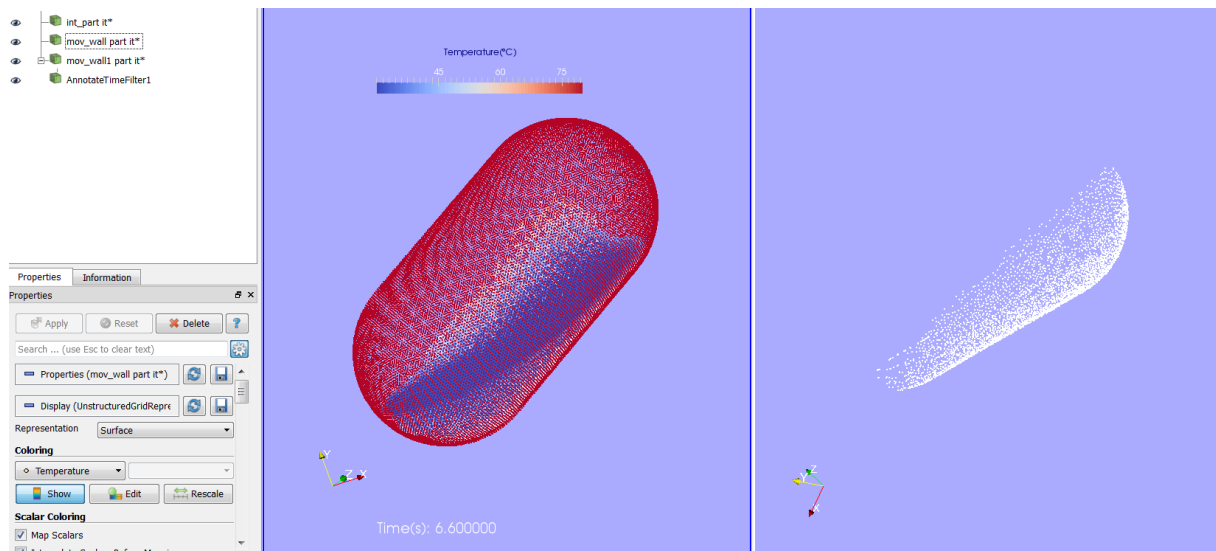


Figure 47:Traitement des résultats avec Paraview®

CHAPITRE V

Implémentation des effets de tension de surface et effets viscoélastiques

V.1.Introduction

Grâce au code SPH développé par notre équipe, on arrive à simuler l'écoulement du fluide réactif durant le procédé du rotomoulage en 2 et 3D. Les résultats obtenus étaient très encourageants et ont permis de démontrer la nécessité de poursuivre des travaux de recherche sur cette voie. Toutefois, ce solveur est développé sur la base d'un certain nombre d'hypothèses à savoir :

- Le mélange réactionnel est modélisé comme un fluide newtonien incompressible car l'effet de cisaillement est négligé parce que le moule tourne à des faibles vitesses de rotations ;
- L'évolution de la viscosité en fonction du taux d'avancement de la réaction est décrite par une loi rhéocinétique établie en mode isotherme ;
- La force de gravité est la seule force prise en compte dans les calculs ;
- Les forces de tensions de surface et effets viscoélastiques sont négligés.

Or, le procédé du rotomoulage fait intervenir plusieurs aspects de la mécanique du fluide tels que la mouillabilité et l'étalement de la matière à la paroi du moule. Tous ces phénomènes étant relativement complexes, l'approche sera simplifiée en ne considérant que quelques-uns des effets physiques à leur origine (à savoir les effets visqueux et les effets de tension superficielle, en plus, évidemment des principes de base de la mécanique des fluides). Ainsi, à partir de modèles simples, on pourra se placer en position de reproduire par étapes tous ces phénomènes. Les modèles physiques utilisés dans ce travail sont présentés en détail dans ce chapitre.

En effet, nous avons constaté dans un certain nombre de simulations, un mauvais mouillage de la surface interne du moule et la formation d'agglomérats, et ainsi un étalement hétérogène de la matière. La **figure 48** illustre un exemple de formation d'agglomérats sur la surface interne du moule lors de la simulation de la fabrication d'une pièce cylindrique du diamètre 0,1mètre tournant autour de son axe principal. Ces agglomérats et ces irrégularités pourraient affecter le processus d'adhésion du polymère en le ralentissant et dans certains cas en le stoppant.

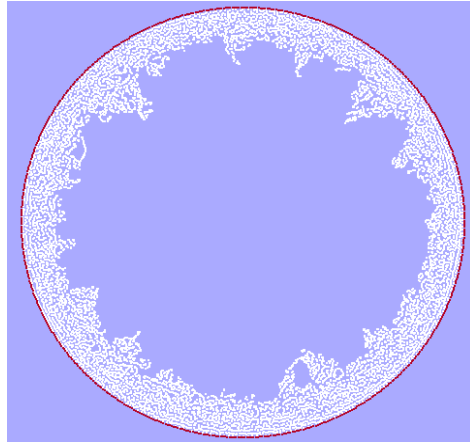


Figure 48: Formation des agglomérats de particules et des irrégularités à la surface interne du moule. Le moule est représenté en rouge, la matière adhéree en blanc.

Nous pensons que la prise en compte des effets de tension de surface et du caractère non newtonien du mélange réactionnel pourrait remédier à ces imperfections. Or, l'implémentation de ces paramètres dans les méthodes sans maillage et en particulier SPH n'est pas une tâche aisée.

Concernant la force de tension de surface, il faut d'abord être capable de traquer l'interface air-polymère car les forces de tension de surface agissent comme leur nom l'indique uniquement à cette interface. Si l'on fait état de l'art dans la littérature, les algorithmes de détection d'interface se font d'une manière soit implicite soit explicite. Ces méthodes sont généralement gourmandes en temps de calcul surtout si l'on veut les appliquer au rotomoulage. Donc, il est nécessaire de faire un choix judicieux pour appliquer les algorithmes convenables à notre étude en satisfaisant trois critères : précision, facilité d'implémentation et rapidité de calcul.

L'introduction de l'effet viscoélastique dans le code de calcul SPH n'est pas facile non plus car le système réactif évolue de façon conséquente au cours du procédé avec une variation de viscosité substantielle. Cette augmentation dépend de plusieurs paramètres en particulier la réaction chimique et les vitesses de déformation. Il n'est pas alors simple de proposer un modèle qui peut tenir compte de façon efficace cette évolution. En parallèle, on doit être capable d'estimer le tenseur des contraintes et son divergence dans l'équation de quantité de mouvement pour pouvoir tenir compte du caractère non-newtonien du système réactif. Pour ce faire, nous utilisons des modèles issus de la mécanique des milieux continus permettant d'exprimer l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement.

Dans ce chapitre, nous allons passer en revue les méthodes existantes dans la littérature permettant l'implémentation des effets de tension de surface et celles décrivant le comportement du fluide non-newtonien avec la méthode SPH, et nous tenterons par la suite de développer des algorithmes simples et de coût modéré afin d'intégrer ces propriétés dans nos simulations.

V.2.Modélisation des effets de tension de surface

L'objectif de cette partie consiste à développer une méthode permettant la simulation des effets de tension de surface appliquée au rotomoulage en 2 et 3D. Nous pensons que la prise en compte de la tension superficielle dans nos simulations pourrait améliorer la qualité de nos résultats numériques, notamment en ce qui concerne le phénomène de mouillage de la surface interne du moule ainsi que le lissage de la surface interne de la pièce rotomoulée. La force de tension de surface favorise également le plaquage de chaque couche de polymère sur la couche précédente. D'autre part, la prise en compte des nouveaux paramètres physiques dans notre solveur nous permet de mieux affiner nos résultats numériques et améliorer le code de calcul.

Rappelons que la tension de surface est un phénomène lié à un déséquilibre des forces de cohésion internes s'exerçant entre les différentes particules d'un fluide. Ces forces peuvent être des forces de Van der Waals, des liaisons hydrogènes (eau), ioniques...etc. Au sein d'un milieu homogène toutes ces forces sont équilibrées par la présence des particules environnantes. Cependant, à proximité d'une interface, un déséquilibre apparaît puisque les particules ne sont plus soumises à un ensemble de forces de cohésion. Les forces d'attraction des molécules du fluide sont plus importantes que celles de l'air ; en conséquence, elles attirent ces molécules vers l'intérieur. Cette force diminue la courbure en minimisant la surface. La **figure 49** représente le comportement de la force de tension superficielle au sein d'un fluide.

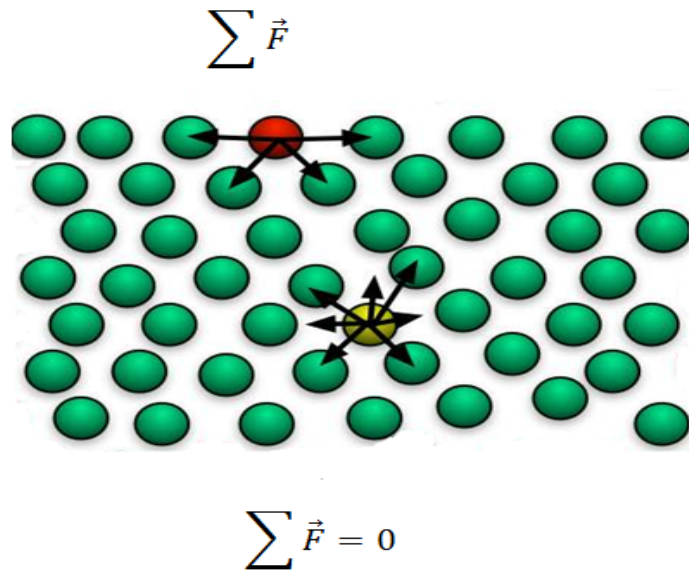


Figure 49:Phénomène de tension de surface.

V.2.1.Etat de l'art

En formalisme SPH, il existe généralement trois approches pour la modélisation des effets de tension de surface:

La première approche est basée sur le modèle de Van der Waals [140] et consiste à introduire une force d'interaction inter-particule dans l'équation de la conservation de la quantité de mouvement :

$$F_{ab} = s_{ab} \cos\left(\frac{1.5\pi}{kh}\right) r_{ab} \quad (V.1)$$

où s_{ab} est un coefficient d'interaction. La force F_{ab} est répulsive pour les petites distances r_{ab} et elle est attractive pour les grandes distances. Le premier de travail de référence adoptant cette méthode a été réalisée par Nugent and Posch [141] dans l'étude des gouttes oscillantes. Ensuite, cette approche a été appliquée au cas des gouttes déformées oscillantes [142, 143] et des gouttes oscillantes elliptiques [144]. D'autres travaux ont permis d'élargir le domaine d'application de cette méthode en étudiant d'autres phénomènes physiques comme les écoulements interfaciaux [145] ou les écoulements insaturés [146,147]. Ces méthodes donnent des bons résultats mais elles présentent certains inconvénients du fait que la force de la tension de surface n'est pas définie d'une manière explicite et elle doit être calibrée en utilisant l'équation de Laplace d'une part et d'autre part en raison du choix arbitraire des coefficients artificiels du modèle de Van Der Waals. En plus, le choix de la

température initiale doit se faire d'une manière spécifique pour le modèle de Van der Waals. A cet effet, on ne pourra pas appliquer cette méthode aux écoulements impliquant des transferts thermiques comme ceux apparaissent dans le rotomoulage réactif.

La deuxième approche pour modéliser la tension de surface est basée sur la méthode Continuum Surface Force « CSF ». Brackbill [148] a mis en avant la possibilité d'exprimer la force surfacique de tension de surface sous forme volumique. Cette formulation a été à l'origine de nombreux modèles utilisés aujourd'hui dans les méthodes volumes finis [149-151]. L'adaptation à la méthode SPH a été réalisée avec différents modèles et elle s'appuie sur le gradient d'une fonction couleur c définissant chaque phase où l'interface est déterminée implicitement en simulant l'advection de la fonction de couleur définie par la relation suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \nabla c = 0 \quad (V.2)$$

Le premier travail de référence relatif à cette méthode a été réalisé par Morris [152] dans l'étude des écoulements biphasiques. La force de tension superficielle peut être formulée de la façon suivante :

$$F = 2 \cdot \gamma \cdot k(x) \cdot V \cdot \nabla V \quad (V.3)$$

où γ est le coefficient de tension superficielle, k est la courbure de la surface et V représente le volume d'un élément de fluide.

Cette méthode permet d'obtenir des résultats précis lorsqu'on l'applique à des géométries simples. En revanche, pour une géométrie complexe, cette méthode ne donne pas des résultats précis en estimant les effets de tension de surface et en particulier la courbure. On peut attribuer cela au nombre faible de voisins pour les particules d'interface et à la sensibilité de l'advection de couleur au désordre des particules [153]. Des travaux plus récents ont permis l'amélioration de cette méthode, notamment les travaux de Hu et Adams [154-156] ou ceux d'Adami [157].

Une troisième approche de méthode permettant la modélisation des effets de tension de surface dont le principe repose sur la détermination explicite de l'interface séparant deux milieux immiscibles par le biais des méthodes géométriques. Ces méthodes sont suivies d'une estimation des différentes composantes de la force de tension de surface : courbure et vecteur normal. C'est cette approche qui convient au mieux à notre étude.

Les premiers travaux adoptant cette approche ont été réalisés par Zhang [158,159] et ont porté sur la modélisation de la force de tension de surface en 2 et 3D. La détection des particules appartenant à l'interface se fait selon un algorithme développé par Dilts [160] en 2D et la détection des particules appartenant à la surface d'interface en 3D moyennant la méthode développée Dilts et Haque [161]. Cette méthode est robuste et efficace mais son implémentation notamment en 3D est délicate voire difficile.

Marrone [162,163] a proposé une nouvelle méthode rapide et simple permettant la détection explicite de l'interface en 2D et 3D. Son algorithme fonctionne en deux étapes : en premier lieu, en se basant sur les propriétés de la matrice de renormalisation définie par Randles[164], on peut trier les particules en trois catégories : particules de fluide, particules près de l'interface et enfin les particules d'interface. Ce tri est basé sur l'estimation des valeurs propres de cette matrice qui dépendent de la disposition spatiale des particules dans le domaine d'étude [165]. Cette étape diminue d'une manière considérable le nombre de particules dont on va examiner les statuts (particule d'interface ou de fluide) durant la deuxième étape :

$$B(x_i) = \left[\sum_j \nabla W_j(x_i) \otimes (x_i - x_j) \nabla V_j \right]^{-1} \quad (V.4)$$

En deuxième étape, on effectue un scan pour détecter toutes les particules constituant cette interface (**figure 50**).

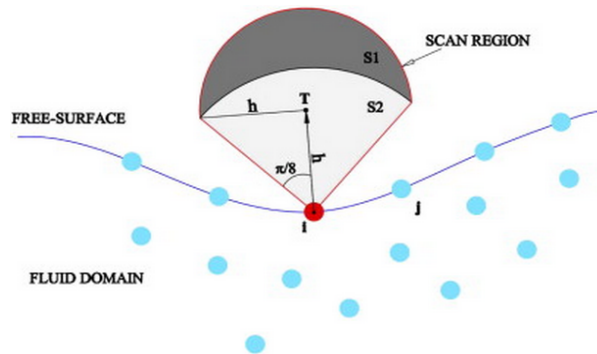


Figure 50:Détermination des particules d'interface par un scan conique [163].

Récemment, un nouvel algorithme a été développé par Barecasco et Terissa [166,167], qui permet de suivre explicitement l'interface entre deux fluides immiscibles. Le principe de base de cette méthode repose sur la représentation du domaine de fluide par un enchevêtrement de sphères centrées en position de la particule SPH. Puis, on vérifie la

couverture de cette sphère par les sphères voisines. Si une partie de cette sphère n'est pas couverte par les autres sphères alors cette particule est une particule d'interface sinon elle est considérée comme une particule interne du fluide. Dans notre modèle, c'est cette méthode que nous allons adopter pour modéliser les effets de tension de surface dont le détail sera présenté dans les prochaines sections.

V.2.2.Modèle de tension de surface adopté

Avant de présenter notre stratégie pour implémenter les effets de tension de surface, on rappelle que le terme de la force de tension de surface apparait dans l'équation de conservation de quantité de mouvement et cette force agit uniquement en interface. En notation discrète l'équation de quantité de mouvement est écrite sous la forme :

$$\frac{d\vec{v}_a}{dt} = - \sum m_b \left(\frac{P_a}{\rho_a^2} + \frac{P_b}{\rho_b^2} \right) \vec{v}_{ab} + \sum \frac{m_b(\eta_a + \eta_b)v_{ab}}{\rho_a\rho_b} \left(\frac{1}{r_{ab}} \frac{\partial W_{ab}}{\partial r_a} \right) + \vec{g} + \vec{f} \quad (V.5)$$

Où P_a, P_b , η_a et η_b représentent la pression et la viscosité des particules a et b , respectivement.

\vec{g} est la force de gravité et \vec{f} représente la force de la tension de surface. Cette force est appliquée seulement pour les particules d'interface et elle est exprimée par la relation suivante:

$$\vec{f} = \sigma k \vec{n} \delta_s \quad (V.6)$$

Avec σ : coefficient de tension de surface ; k : courbure de la surface ; \vec{n} : vecteur normal à la surface ; δ_s : fonction delta de surface elle est constante est égale à $1/\varepsilon$ où ε est la distance initiale entre les particules.

La **figure 51** représente un schéma simplifié du modèle développé dans notre travail pour modéliser les effets de tension de surface appliqué au rotomoulage réactif. Ce modèle est composé en quatre étapes [168]:

Etape 1 : on traque l'interface air-polymère en détectant tous les particules d'interface en 2D et la surface d'interface en 3D en utilisant la méthode de Barecasco et Terissa.

Etape 2 : Changement du repère. Cette transformation a pour but d'assurer une seule valeur de la courbe/surface d'interface dans le nouveau repère.

Etape 3: Reconstruction de la courbe /surface d'interface. Nous allons utiliser l'interpolation lagrangienne et la régression circulaire pour reconstruire la courbe d'interface. En trois

dimensions, la méthode de régression sphérique est employée pour reconstruire la surface d'interface à partir du nuage de points de particules d'interface.

Etape 4: estimation des différentes composantes de la force de tension de surface.

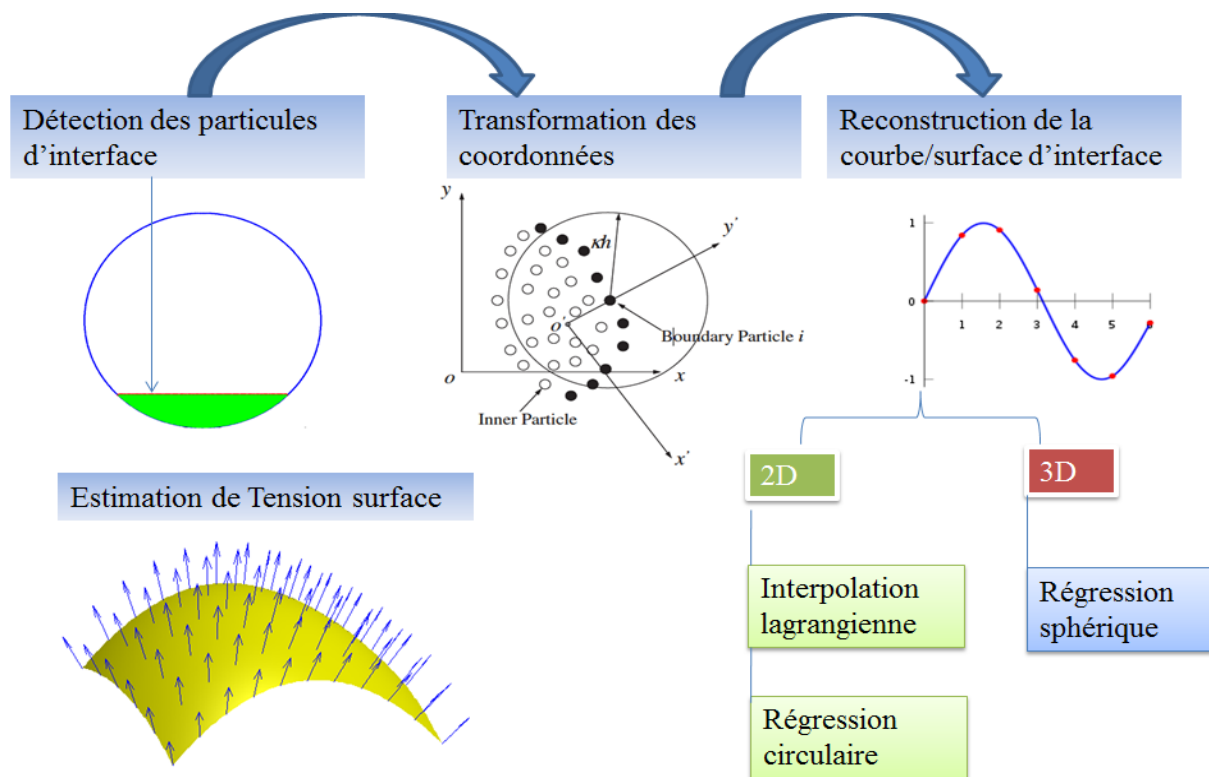


Figure 51: Les différentes étapes de la modélisation de la force de tension de surface.

Dans les prochaines sections, nous allons développer en détail les différentes étapes de ce processus puis les valider par des cas tests.

V.2.2.1. Détection des particules d'interface

Comme nous l'avons déjà mentionné, on traque en mode dynamique l'interface air-polymère par la méthode développée par Terissa et Barecasco. Dans cette méthode, le domaine fluide est représenté par un chevauchement de sphères où chaque sphère représente une particule SPH centrée en position x_i avec un rayon r_i . Puis, on vérifie la couverture de chaque sphère par les sphères des particules voisines. Si une partie ou un segment de cette sphère n'est pas couvert, on attribue le statut de particule d'interface à cette particule sinon elle est considérée comme une particule interne du domaine.

La **figure 50** illustre le principe de cette méthode.

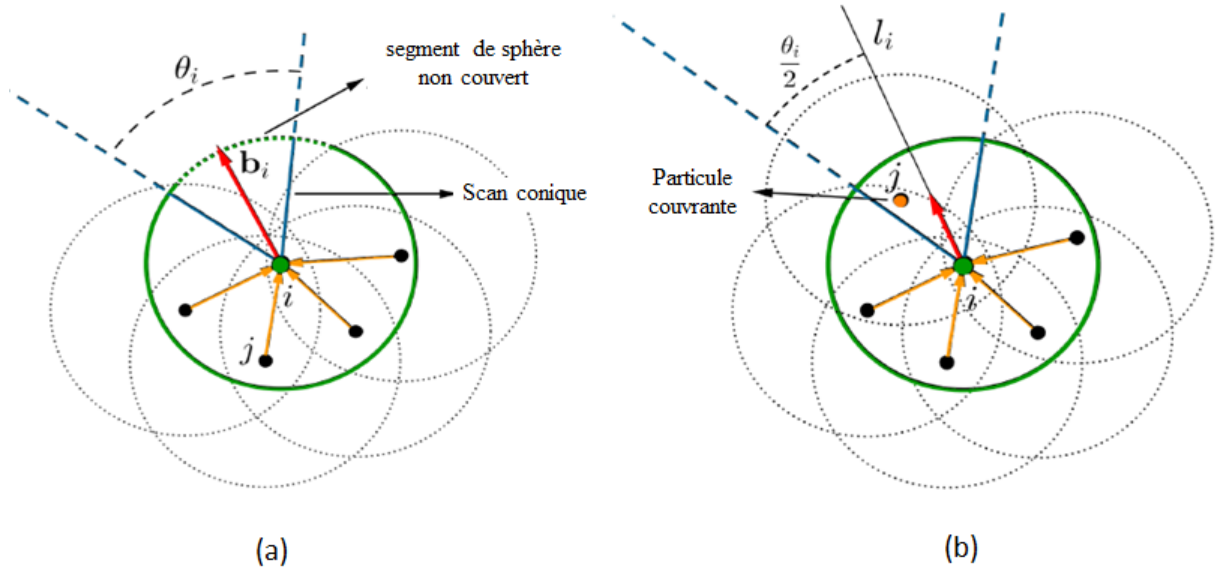


Figure 52: Illustration de la méthode de détection des particules d'interface (a) particule d'interface, (b) particule du fluide

Pour connaître le statut de la particule, on définit b_i un vecteur de couverture :

$$b_i = \sum_{j=0}^n \frac{x_i - x_j}{\|x_i - x_j\|} \quad (\text{V.7})$$

En parallèle, on définit un vecteur l_i , commençant de la position du point i à tester. Il est parallèle au vecteur de couverture b_i . Si ce vecteur n'intersecte aucune calotte sphérique (**figure 52.a**), alors une partie de la sphère n'est pas couverte et la particule à tester est une particule d'interface sinon la particule est une particule interne du domaine (**figure 52.b**).

Pour améliorer la qualité de détection des particules d'interface, un scan conique est effectué avec un angle θ_i près de l_i . La particule i appartient à l'interface si **et** seulement si elle vérifie l'inégalité définie par la relation V.8 :

$$\arccos\left(\frac{x_j - x_i}{\|x_j - x_i\|} \frac{b_i}{\|b_i\|}\right) \leq \frac{\theta_i}{2} \quad (\text{V.8})$$

L'algorithme permettant de traquer explicitement l'interface est résumé comme suit :

- 1) **Initialisation** : on attribue à tous les particules du domaine le statut de particule d'interface ;
- 2) Durant l'étape de **recherche des particules voisines** (linked-list), pour chaque particule i , on calcule le vecteur de couverture b_i à l'aide de l'équation (V.7) pour chaque particule voisine j détectée ;

3) Durant l'étape de **calcul de la variation de la masse volumique** (IV.7), on vérifie l'intersection de vecteur l_i avec une calotte sphérique (V.8). Si le vecteur coupe une calotte sphérique, alors cette $i^{\text{ème}}$ particule sera considérée comme une particule d'interface.

On note que l'angle θ_i permettant la détection de toutes les particules constituant l'interface, sera déterminé en fonction de la géométrie ainsi que la quantité de matière, à différents temps de simulation.

Validation en 2D

En premier lieu, on utilise une géométrie simple, un cylindre tournant autour de son axe principal. La **figure 53** représente un moule cylindrique avec des taux de remplissage différents. Les particules du fluide sont représentées en couleur verte et le moule en couleur bleu. Quant à l'interface, elle est représentée en rouge.

Pour déterminer l'angle optimal, on procède à un balayage angulaire. Nous avons trouvé que l'angle minimal permettant la détermination de l'interface est égale à $\theta_i = \pi/4$ pour la **figure 53.a** où le moule est représenté par 318 particules et le fluide réactif par 355 particules. Pour tester l'efficacité de cette méthode, on augmente la quantité de fluide réactif à 60 fois la quantité utilisée précédemment (**figure 53.b**). Avec le même angle de cône de scan, les particules d'interface sont parfaitement détectées.

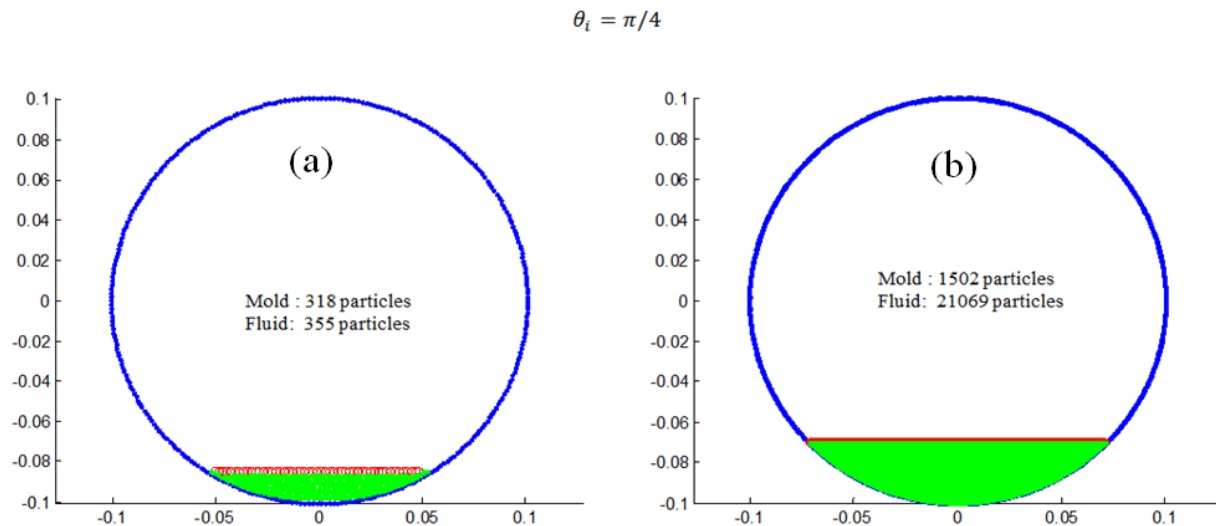


Figure 53: Détection des particules d'interface pour un moule cylindrique en 2D. Le moule est représenté en bleu, le fluide en vert et l'interface en couleur rouge.

La géométrie est un paramètre important à considérer pour valider l'algorithme de détection de l'interface. A cet effet, nous allons tester cette méthode pour une moule d'hélice à trois pales. L'angle de scan est le même que celui utilisé précédemment. Dans

cette configuration, le fluide réactif est représenté par 15014 particules SPH tandis que le moule est caractérisé par 1574 particules.

La **figure 54** représente les résultats de simulations de détection de l'interface ; en bleu les particules du moule, en vert celles du fluide réactif et les particules appartenant à l'interface sont représentés en rouge. Il est clair qu'avec le même angle, l'interface est bien explicitement détectée.

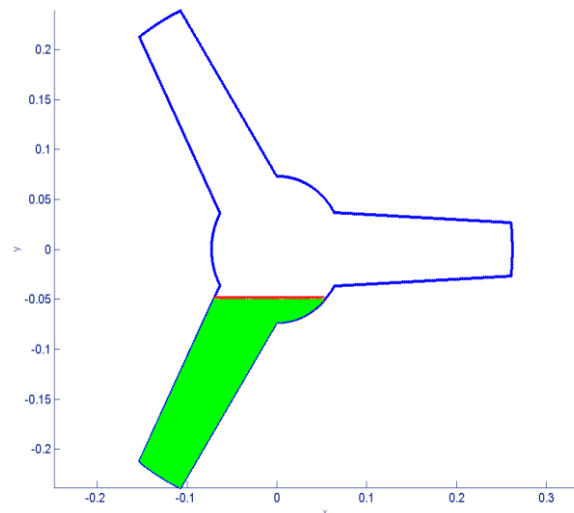


Figure 54:Détection des particules d'interface pour un moule en forme de pale d'hélice en 2D. Le moule est représenté en bleu, le fluide en vert et l'interface en rouge.

Pour connaître les limites de cette méthode, nous allons remplir les deux pales au lieu d'une seule pale, puis nous augmenterons le taux de remplissage des pales à dix centimètre, tout en laissant du vide entre le fluide et le moule afin d'augmenter la surface du contact entre l'air et le polymère. La **figure 55** montre les deux configurations à tester où le fluide réactif est représenté respectivement par 15949 (**figure 55a**) et 17000 (**figure 55b**).

Premièrement, on constate, que quel que soit le taux de remplissage, tous les particules constituant l'interface ont été détectées. Mieux encore, la partie de l'interface situant entre le moule et le fluide est aussi parfaitement détectée, avec un angle de $\pi/4$.

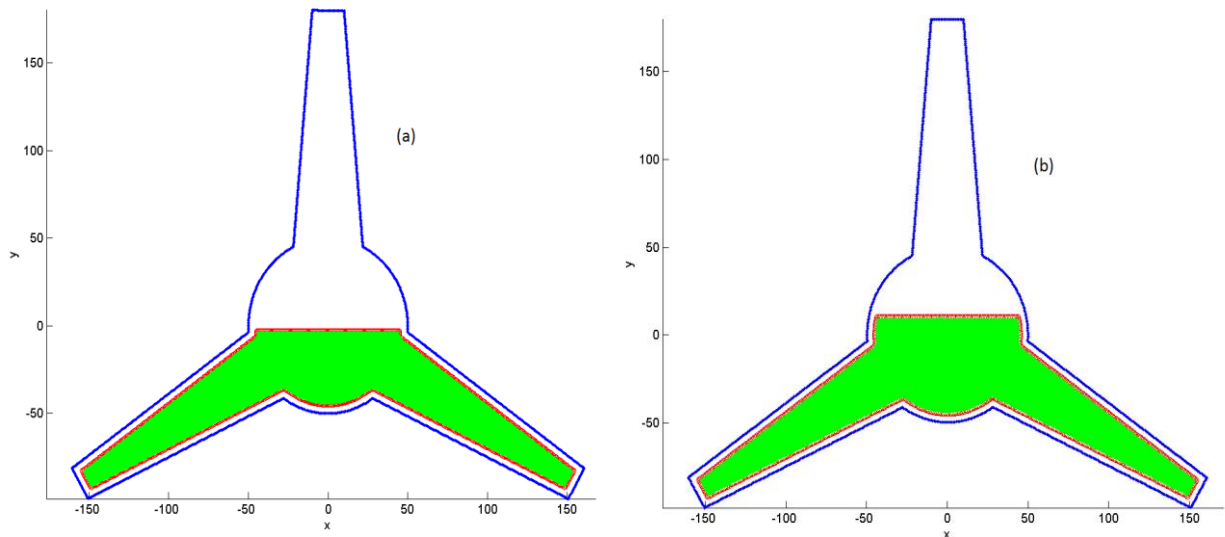


Figure 55: Détection des particules d'interface pour un moule d'hélice à trois pales à différents taux de remplissage. Le moule est représenté en bleu, le fluide en vert et l'interface en couleur rouge.

D'après les résultats numériques présentés ci-dessus, la méthode semble valide en mode stationnaire c'est-à-dire à l'instant $t=0$ s. Néanmoins, le fluide réactif au cours de sa mise en œuvre par rotomoulage est en mouvement permanent et les particules changent constamment leurs positions. A cet effet, il est important de savoir si cette méthode est capable de traquer l'interface air-polymère à n'importe quels moments de simulations et également lorsqu'on change les vitesses de rotations. Pour effectuer cette étude, nous avons choisi deux géométries différentes : cylindre et hélice à trois pales. Nous allons nous contenter de présenter uniquement les simulations où le moule tourne à une vitesse de rotation de 7,5 tr/min.

La première simulation effectuée est celle de l'écoulement d'un fluide de viscosité variable dans un cylindre en rotation autour de son axe principal. Cette configuration permet de tester l'efficacité du l'algorithme de détection des particules d'interface en mode dynamique.

Le moule est représenté par un cylindre en aluminium d'un diamètre de 20 cm et sa vitesse de rotation est de 7,5 tr/min. La distance initiale entre les particules (dx) est de 0,1 mm. Le moule est modélisé par approximativement 636 particules et sa température est de 80°C. Le polyuréthane a une masse volumique de 1200 kg/m³. Il est symbolisé par environ 21000 particules fluides. La température initiale du mélange réactif est de l'ordre de 25 °C. Les résultats de cette simulation sont illustrés sur la **figure 56** et représentent l'évolution de

l'interface à différents moments de simulation de 0 à 50s. Pour mieux suivre l'évolution de l'interface, nous allons subdiviser le domaine d'étude en trois types de particules où les particules d'interface seront en couleur rouge, le fluide en couleur verte et le moule en couleur bleue.

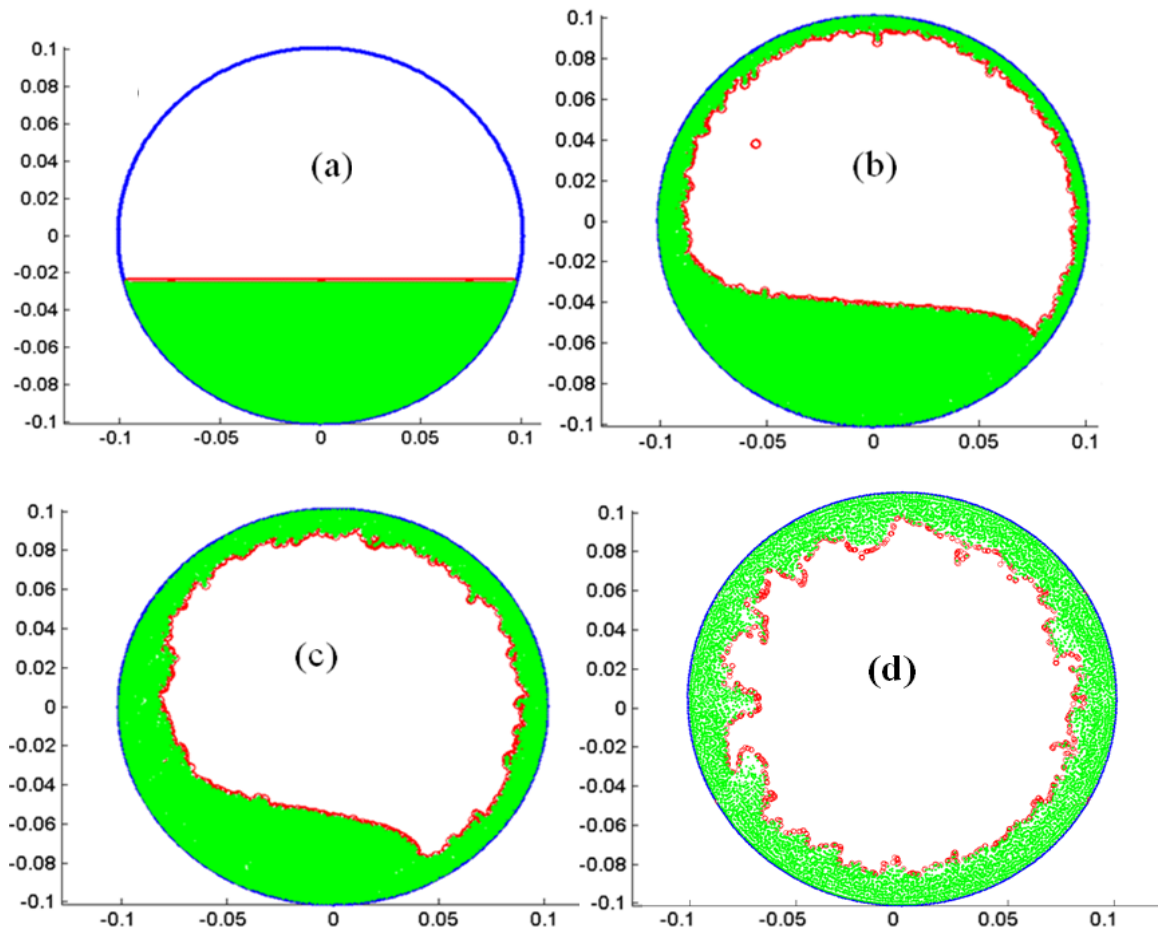


Figure 56:Détection des particules d'interface pour un moule cylindrique tournant autour de son axe principal à différents moments (a) $t=0s$, (b) $t=10s$, (c) $t=20s$, (d) $t=50s$.

A l'instant $t=0s$, le fluide réactif est au repos et l'algorithme de détection fonctionne d'une manière parfaite où toutes les particules constituant l'interface sont bien détectées.

Après 10 s, la matière commence à adhérer à la surface interne du moule en formant une couche constituée de plusieurs particules. L'interface prend des formes géométriques complexes constituant ainsi des cas tests intéressants pour valider l'efficacité de l'algorithme de détection. Egalement, cette étape est caractérisée par un écoulement cascade car aux premiers moments de la simulation, la viscosité du fluide est faible et certaines particules adhérentes à la paroi interne du moule finissent par retomber sous l'effet de la gravité, ce qui constitue aussi un cas à explorer afin de tester l'efficacité de l'algorithme de détection. Les

résultats de simulations (**figure 56b**) montrent qu'on peut traquer l'interface quelle que soit la forme géométrique que peut prendre l'interface et aussi les particules d'interface sont détectées même en régime cascade.

A 20 et 50 s, le régime rotationnel est le régime dominant et l'interface prend des formes complexes, constituant ainsi un cas intéressant pour valider l'algorithme de détection. La **figure 57** est un zoom de résultat de simulation présentant une forme complexe que l'interface air polymère peut la prendre.

En effet, on constate que quelle que soit la forme de l'interface simple (plan) à l'état initial ou lorsqu'elle prend des formes très complexes (**figure 57**) avec le même angle de scan, on arrive à bien de traquer l'interface.

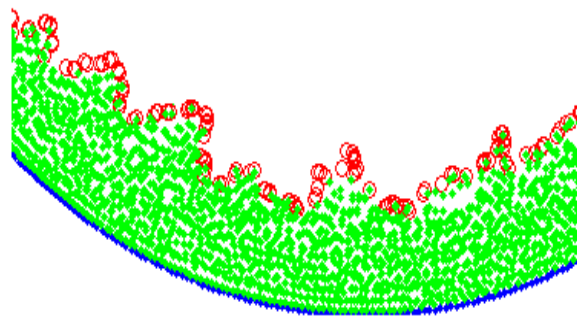


Figure 57:Formes complexes de l'interface à t=50s.

Pour tester davantage l'efficacité du modèle de détection, on l'applique une géométrie d'une hélice à trois pales.

Les paramètres du moule et du mélange réactif sont identiques à ceux utilisés précédemment.

La distance initiale entre les particules (dx) est de 0,8 mm. Le moule est représenté par environ 2000 particules et le fluide par 23 000 particules. Dans cette configuration, la vitesse du moule est égale aussi à 7.5 tr/min.

Les résultats de cette simulation sont présentés sur la **figure 58**. Comme précédemment, l'interface air-polymère est traquée à différents moments de simulation.

Les différents régimes hydrodynamiques sont également observés : les cascades au début de l'écoulement et les écoulements rotationnels dans la phase finale du procédé. Ainsi, nous testerons l'efficacité de l'algorithme de détection, en fonction du type de l'écoulement observé.

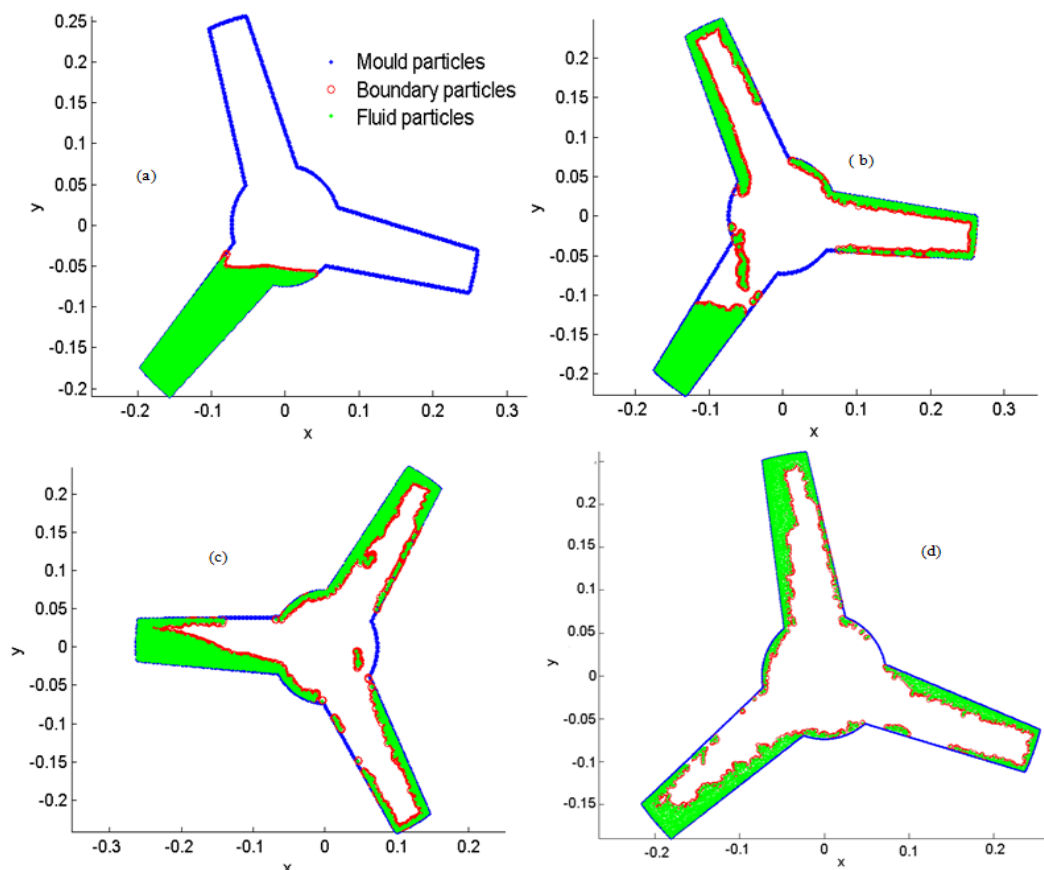


Figure 58:Détection des particules d'interface pour un moule d'une hélice à trois pales tournant autour de son axe principal à différents moments (a) $t=0s$, (b) $t=5s$, (c) $t=10s$, (d) $t=20s$.

Comme le montre la **figure 59**, la méthode semble aussi valide pour une géométrie complexe et même pour des interfaces qui prennent des formes aussi complexes (**figure 59 a**). On constate aussi, lors de l'écoulement du fluide, un phénomène des cascades (**figure 59 b**). Les particules du fluide au contact de l'air sont bien détectées en tant que particules d'interface.

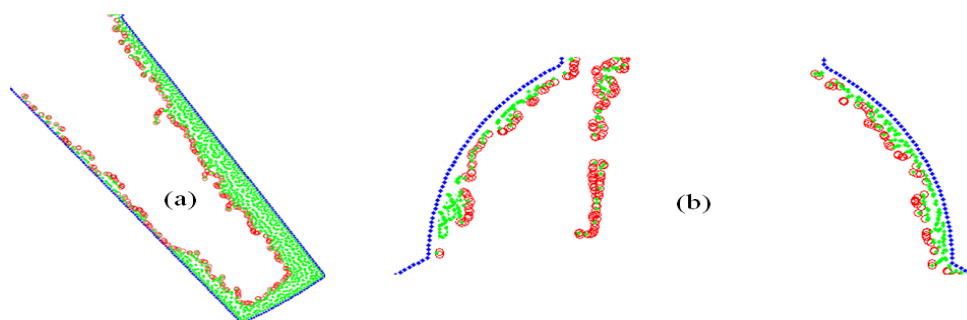


Figure 59:Formes complexes d'interface à différents régimes d'écoulement.

Nous nous sommes contentés de présenter uniquement les résultats numériques obtenus à une vitesse de 7,5 tr/min. Le même comportement est observé pour les essais numériques effectués à d'autres vitesses de rotation.

Suite à ces résultats, le modèle semble valide et on peut l'appliquer à différents types de géométries simples comme complexes, en mode stationnaire aussi qu'en mode dynamique. Dans toutes nos simulations en 2D, l'angle de scan valant $\pi/4$ sera utilisé.

Validation en 3D

A présent, nous allons voir si ce modèle est valide en 3D et tenter de définir les paramètres optimaux en l'occurrence l'angle de scan permettant de détecter la surface séparant le fluide réactif de l'air. Comme pour les simulations 2D, nous avons effectué un cas de test pour une géométrie de moule cylindrique afin de vérifier l'efficacité de la présente méthode. Nous avons utilisé un moule de forme cylindrique d'une longueur de 20 cm et un diamètre de 10 cm. La distance initiale dx entre les particules est de 0,4 mm. Le mélange réactif est représenté par 36 000 particules fluides et le changement et le moule par 4000 particules.

Les résultats de cette simulation sont montrés sur la **figure 60a**. Avec le même angle de scan utilisé dans les simulations en 2D, la surface d'interface est bel et bien détectée. Pour mieux illustrer ce constat, on présente sur la **figure 60b** la surface d'interface représentée par quatre sphères en couleur rouge. Il semble que le modèle de détection est bien valide en 3D.

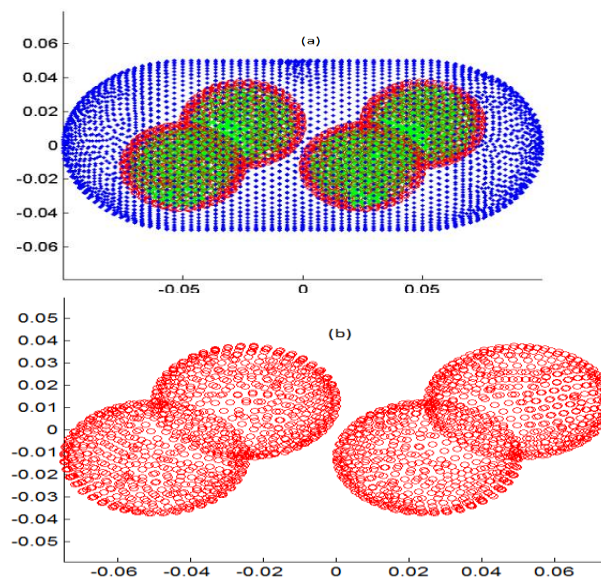


Figure 60:Détection de surface air-polymère en 3D. Le moule est représenté en bleu, le fluide en vert et l'interface en couleur rouge.

V.2.2.2.Reconstruction d'interface en deux dimensions

Après avoir déterminé avec exactitude les positions de particules constituant l'interface à différents moments de simulation, nous passons maintenant à la reconstruction d'interface à partir de nuages de point d'interface. Pour ce faire, nous allons utiliser deux méthodes : l'interpolation lagrangienne et la régression circulaire. Puis, nous comparons les performances de chaque méthode sur l'évaluation et la précision des différents composants de la force de tension de surface notamment : la courbure et le vecteur normal. Néanmoins, il est nécessaire d'effectuer un changement de repère avant de construire (**figure 61**). Cette transformation a pour but de garantir que la courbe d'interface aura une seule valeur dans le nouveau repère.

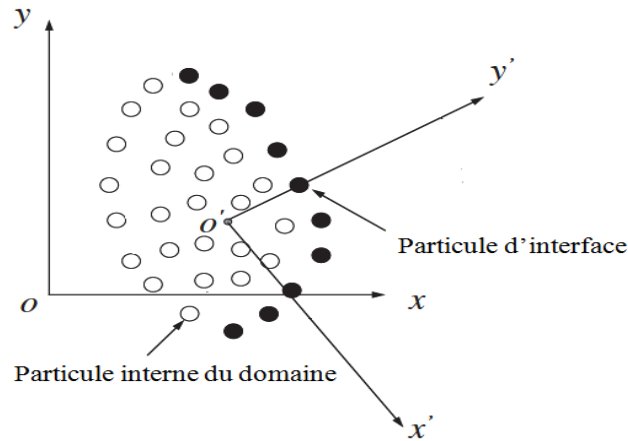


Figure 61:Changement de repère en 2D.

Pour une particule d'interface i , l'origine O' du repère local est la moyenne des positions de particules voisines de i .

Les coordonnées de O' sont données par les relations suivantes:

$$x_{O'} = \sum_j x_j / N_i \quad (V.9)$$

$$y_{O'} = \sum_j y_j / N_i \quad (V.10)$$

Où j représente l'indice de particules voisines de i et N_i est le nombre total des particules voisines de i . La direction de l'axe y' est de l'origine O' vers la particule d'interface. Les deux axes x' et y' sont perpendiculaires. L'angle de rotation α représente l'angle entre l'axe des coordonnées x de système original et l'axe x' de nouveau système.

Les relations (V.11 et V.12) décrivent le passage des coordonnées du repère original au système de coordonnées locales :

$$x = x' \cos \alpha - y' \sin \alpha \quad (\text{V. 11})$$

$$y = x' \sin \alpha + y' \cos \alpha \quad (\text{V. 12})$$

Où

α est l'angle de rotation.

Interpolation Lagrangienne

On utilise l'interpolation lagrangienne pour construire la courbe d'interface à partir des nuages de points représentant les particules d'interface.

Les polynômes de Lagrange sont formulés comme suit :

$$P(x) = \sum_j P_j(x) \quad (\text{V. 13})$$

Où

$$P_j(x) = y_j \prod_{k \neq j} \frac{(x - x_k)}{(x_j - x_k)} \quad (\text{V. 14})$$

L'indice j représente la particule d'interface et ses particules voisines appartenant à l'interface air-polymère.

La courbure k et la normale \vec{n}' dans le système de coordonnées local sont données par les expressions suivantes :

$$k = \frac{|P''(x)|}{[1 + P'^2(x)]^{3/2}} \quad (\text{V. 15})$$

$$\vec{n}' = \begin{cases} \langle P'(x), -1 \rangle & \text{if } P''(x) < 0 \\ \langle -P'(x), +1 \rangle & \text{if } P''(x) > 0 \end{cases} \quad (\text{V. 16})$$

Enfin, on doit exprimer la normale dans le système original. Les coordonnées de vecteur de normale \vec{n} sont alors:

$$\vec{n} = \begin{cases} \langle P'(x)\cos\alpha + \sin\alpha, P'(x)\sin\alpha - \cos\alpha \rangle & \text{si } P''(x) < 0 \\ \langle -P'(x)\cos\alpha - \sin\alpha, -P'(x)\sin\alpha + \cos\alpha \rangle & \text{si } P''(x) > 0 \end{cases} \quad (\text{V. 17})$$

Régression circulaire

Dans notre étude, nous allons utiliser la régression circulaire comme une autre technique d'interpolation pour reconstruire la courbe d'interface. Cette méthode a été appliquée dans

différents domaines d'études en archéologie, métrologie et dans la technologie des micro-ondes [169-174].

Le principe de cette méthode consiste à trouver un cercle qui passe au plus près d'un ensemble donné des points. Autrement dit, il s'agit d'ajuster les paramètres d'une fonction pour qu'elle satisfasse, au mieux selon certains critères, à une ou des conditions imposées.

On considère l'équation générale d'un cercle :

$$(x - a)^2 + (y - b)^2 = r^2 \quad (\text{V. 18})$$

Où r , a et b représentent respectivement, le rayon du cercle et les coordonnées de son centre. Le problème consiste à déterminer les trois paramètres optimaux (r , a , b) caractérisant un cercle passant par n points donnés (x_i, y_i) avec $i=1, n$.

La méthode du moindre carré appliquée est la méthode directe pour trouver les paramètres ajustés du cercle à partir d'un nuage de points (particule d'interface dans notre étude). Le but de la régression consiste à minimiser l'écart quadratique total suivant:

$$S(a, b, r) = \sum_{i=1}^n \left(r - \sqrt{(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2} \right)^2 \quad (\text{V. 19})$$

Où i représente l'indice des particules d'interface.

Pour déterminer les paramètres a , b et r par la méthode du moindre carré, on doit calculer la dérivée de S par rapport à a , b et r et forçant ces dérivées à s'annuler pour obtenir les paramètres du cercle ajusté. Les dérivées de S (a , b , r) s'écrivent :

$$\frac{\partial S}{\partial r} = -2 \sum_{i=1}^n \sqrt{(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2} + 2nr \quad (\text{V. 20})$$

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 2r \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - a)}{\sqrt{(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2}} - 2n\bar{x} + 2na \quad (\text{V. 21})$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 2r \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - b)}{\sqrt{(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2}} - 2n\bar{y} + 2nb \quad (\text{V. 22})$$

Si la dérivée de S par rapport à r est nulle (V.20), la valeur de r vaut :

$$r = \sum_{i=1}^n \sqrt{(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2} / n \quad (\text{V. 23})$$

Donc, si l'on peut trouver les valeurs de a et b avec n'importe quelle méthode, on pourra déduire la valeur de r à partir de l'équation (V.23) et ainsi on aura les paramètres ajustés de cercle passant par les particules d'interface.

Dans le présent travail, nous utilisons la méthode géométrique de la moyenne des intersections [175]. Pour ce faire, nous allons appuyer notre raisonnement sur les propriétés géométriques des médiatrices d'un triangle ; le point d'intersection des trois médiatrices d'un triangle représente le centre du cercle qui passe par les trois sommets du triangle. Ce cercle s'appelle le cercle circonscrit au triangle (**figure 62**).

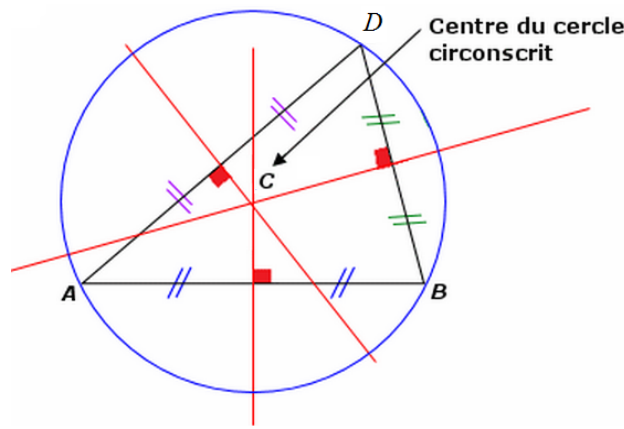


Figure 62: Représentation géométrique de la méthode de la moyenne des intersections.

Prenons trois points A (x_i, y_i), B (x_j, y_j) et D(x_k, x_k) qui représentant les sommets de triangle, le centre de cercle circonscrit le triangle C_{ijk} est déterminé par l'intersection des médiatrices de AB, BC.

Le centre de cercle C_{ijk} est le point de concours des médiatrices des côtés du triangle. L'équation (V.24) représente les coordonnées du cercle appartenant à la médiatrice du AB et l'équation (V.25) les coordonnées du cercle appartenant au médiatrice BD.

$$\begin{cases} x_{C_{i,j,k}} = \frac{(x_i + x_j) + \alpha_{i,j}(y_j - y_i)}{2} \\ y_{C_{i,j,k}} = \frac{(y_i + y_j) - \alpha_{i,j}(x_j - x_i)}{2} \end{cases} \quad (V.24)$$

$$\begin{cases} x_{C_{i,j,k}} = \frac{(x_j + x_k) + \alpha_{k,j}(y_k - y_j)}{2} \\ y_{C_{i,j,k}} = \frac{(y_i + y_k) - \alpha_{j,k}(x_k - x_j)}{2} \end{cases} \quad (V.25)$$

La résolution de système d'équation donne :

$$\begin{cases} \alpha_{i,j} = \frac{(x_k - x_i)(x_k - x_j) + (y_k - y_i)(y_k - y_j)}{\Delta} \\ \alpha_{j,k} = \frac{(x_k - x_i)(x_j - x_i) + (y_k - y_i)(y_j - y_i)}{\Delta} \end{cases} \quad (V.26)$$

Avec $\Delta = (x_k - x_j)(y_j - x_i) - (x_j - x_i)(y_k - y_j)$

Les coordonnées du cercle circonscrit le triangle sont alors:

$$\begin{cases} x_{c_{i,j,k}} = \frac{(y_k - y_i)(x_i^2 + y_i^2) + (y_i - y_k)(x_j^2 + y_j^2) + (y_j - y_i)(x_k^2 + y_k^2)}{2\Delta} \\ y_{c_{i,j,k}} = -\frac{(x_k - x_i)(x_i^2 + y_i^2) + (x_i - x_k)(x_j^2 + y_j^2) + (x_j - x_i)(x_k^2 + y_k^2)}{2\Delta} \end{cases} \quad (V.27)$$

V.2.2.3.Reconstruction d'interface en trois dimensions

On utilise la méthode de régression sphérique pour construire la surface d'interface. Comme en 2D, avant de reconstruire cette surface, un changement de repère par rapport aux positions des particules d'interface, est nécessaire afin de garantir une seule valeur de la fonction de surface dans le repère local (**figure 63**).

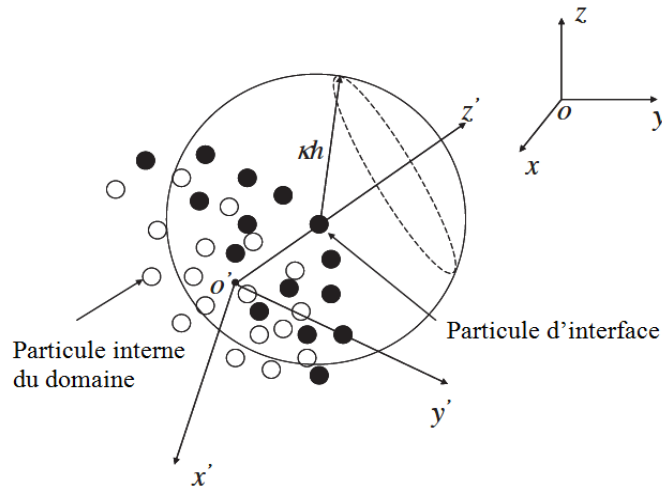


Figure 63:Changement de repère en 3D.

Pour une particule d'interface i , l'origine O' du repère local est la moyenne des positions de particules voisines de i .

Les coordonnées de l'origine de repère local O' sont exprimées par les relations suivantes:

$$x_{o'} = \sum_j x_j / N_i \quad (V.28)$$

$$y_{o'} = \sum_j y_j / N_i \quad (V.29)$$

$$z_{o'} = \sum_j z_j / N_i \quad (V.30)$$

Où j représente l'indice de particules voisins de i et N_i est le nombre total des particules voisines de i. La direction de l'axe Z' est en direction du point O' vers la particule d'interface. Le plan $x'y'$ est perpendiculaire à l'axe z' .

Les vecteurs de bases de repère local sont donnés par :

$$\hat{\vec{Z}}_{ij} = \frac{\langle x_i - x_{o'}, y_i - y_{o'}, z_i - z_{o'} \rangle}{[(x_i - x_{o'})^2 + (y_i - y_{o'})^2 + (z_i - z_{o'})^2]} \quad (V.31)$$

$$\hat{\vec{X}}_{ij} = \begin{cases} \frac{\hat{\vec{X}} \times \hat{\vec{Z}}_{ij}}{\|\hat{\vec{X}} \times \hat{\vec{Z}}_{ij}\|} & \text{si } \hat{\vec{Y}} \times \hat{\vec{Z}}_{ij} = 0 \\ \frac{\hat{\vec{Y}} \times \hat{\vec{Z}}_{ij}}{\|\hat{\vec{Y}} \times \hat{\vec{Z}}_{ij}\|} & \text{si } \hat{\vec{Y}} \times \hat{\vec{Z}}_{ij} \neq 0 \end{cases} \quad (V.32)$$

$$\hat{\vec{Y}}_{ij} = \frac{\hat{\vec{X}} \times \hat{\vec{Z}}_{ij}}{\|\hat{\vec{X}} \times \hat{\vec{Z}}_{ij}\|} \quad (V.33)$$

Les trois formules suivantes permettent le passage du système du repère original (x,y,z) au système de coordonnées locales (x',y',z'):

$$x' = \langle x, y, z \rangle \cdot \hat{\vec{X}}_{ij} \quad (V.34)$$

$$y' = \langle x, y, z \rangle \cdot \hat{\vec{Y}}_{ij} \quad (V.35)$$

$$z' = \langle x, y, z \rangle \cdot \hat{\vec{Z}}_{ij} \quad (V.36)$$

Ensuite, nous employons la régression sphérique pour reconstruire la surface d'interface. Cette technique est une généralisation de la méthode de régression circulaire dans l'espace 3D et présente un intérêt pratique dans des domaines multiples tels que l'étude de trajectoires de particules, l'imagerie médicale...etc.

Pour ce faire, nous allons utiliser deux méthodes. La première méthode est géométrique et elle a été développée par Umbach [175], basée sur les propriétés géométriques de la sphère.

en particulier le plan médian perpendiculaire à n'importe quelle corde de la sphère traverse forcément le centre de la sphère.

Pour trouver les paramètres de la sphère avec les deux méthodes, on considère l'équation générale d'une sphère :

$$(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2 + (z_i - c)^2 = R^2 \quad (V.37)$$

Avec R, a, b et c représentent le rayon de sphère et les coordonnées de son centre respectivement. On dispose donc de trois paramètres ajustables (R, a, b) pour faire passer le cercle au plus près des n points donnés (x_i, y_i) avec $i=1, n$ où $n>4$.

Ces paramètres seront déterminés en minimisant l'écart quadratique suivant:

$$SS(a, b, r) = \sum_{i=1}^n \left(R - \sqrt{(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2 + (z_i - c)^2} \right)^2 \quad (V.38)$$

Les coordonnées du centre de la sphère sont obtenues par les expressions suivantes :

$$a = \frac{\left\{ \begin{aligned} &(S_{xx^2} + S_{xy^2} + S_{xz^2})(S_y^2 S_z^2 - S_{yz}^2) \\ &+ (S_{yx^2} + S_{yy^2} + S_{yz^2})(S_{xz} S_{yz} - S_{xy} S_z^2) \\ &+ (S_{zx^2} + S_{zy^2} + S_{zz^2})(S_{xy} S_{yz} - S_{xz} S_y^2) \end{aligned} \right\}}{2\{S_x^2 S_y^2 S_z^2 + 2S_{xy} S_{yz} S_{xz} - S_x^2 S_{yz}^2 - S_y^2 S_{xz}^2 - S_z^2 S_{xy}^2\}} \quad (V.39)$$

$$b = \frac{\left\{ \begin{aligned} &(S_{xx^2} + S_{xy^2} + S_{xz^2})(S_{xz} S_{yz} - S_{xy} S_z^2) \\ &+ (S_{yx^2} + S_{yy^2} + S_{yz^2})(S_x^2 S_z^2 - S_{xz}^2) \\ &+ (S_{zx^2} + S_{zy^2} + S_{zz^2})(S_{xy} S_{xz} - S_{yz} S_x^2) \end{aligned} \right\}}{2\{S_x^2 S_y^2 S_z^2 + 2S_{xy} S_{yz} S_{xz} - S_x^2 S_{yz}^2 - S_y^2 S_{xz}^2 - S_z^2 S_{xy}^2\}} \quad (V.40)$$

$$c = \frac{\left\{ \begin{aligned} &(S_{xx^2} + S_{xy^2} + S_{xz^2})(S_{xy} S_{yz} - S_{xy} S_y^2) \\ &+ (S_{yx^2} + S_{yy^2} + S_{yz^2})(S_{xz} S_{xy} - S_{yz} S_x^2) \\ &+ (S_{zx^2} + S_{zy^2} + S_{zz^2})(S_x^2 S_y^2 - S_{xy}^2) \end{aligned} \right\}}{2\{S_x^2 S_y^2 S_z^2 + 2S_{xy} S_{yz} S_{xz} - S_x^2 S_{yz}^2 - S_y^2 S_{xz}^2 - S_z^2 S_{xy}^2\}} \quad (V.41)$$

Avec

$$S_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \bar{x}^2 \quad (V.42)$$

$$S_{xy} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i - \bar{x} \bar{y} \quad (V.43)$$

Et le rayon de la sphère est donné par la relation suivante:

$$R = \sum_{i=1}^n \sqrt{(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2 + (z_i - c)^2} / n \quad (\text{V. 44})$$

Dans ce travail, nous allons utiliser une autre méthode permettant de reconstruire la surface par régression sphérique, nommée méthode analytique [176].

Considérons l'équation générale de sphère (V.37). Cette équation peut être écrite sous la forme suivante :

$$x^2 + y^2 + z^2 + xA_1 + yA_2 + zA_3 + A_0 = 0 \quad (\text{V. 45})$$

Avec

$$A_0 = a^2 + b^2 + c^2 - r^2 ; A_1 = -2a ; A_2 = -2b ; A_3 = -2c$$

En posant $\rho_k^2 = x_k^2 + y_k^2 + z_k^2$, le système à résoudre pour un ensemble donné de points se réduit à :

$$\begin{bmatrix} n & \sum x_k & \sum y_k & \sum z_k \\ \sum x_k & \sum x_k^2 & \sum x_k y_k & \sum x_k z_k \\ \sum y_k & \sum x_k y_k & \sum y_k^2 & \sum y_k z_k \\ \sum z_k & \sum x_k z_k & \sum y_k z_k & \sum z_k^2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} A_0 \\ A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \sum \rho_k^2 \\ \sum \rho_k^2 x_k \\ \sum \rho_k^2 y_k \\ \sum \rho_k^2 z_k \end{pmatrix} \quad (\text{V. 46})$$

La résolution donne A_0, A_1, A_2 puis les coordonnées du centre de la sphère :

$$a = -\frac{A_1}{2} ; b = -\frac{A_2}{2} ; c = -\frac{A_3}{2} ; \text{ et son rayon :}$$

$$R = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 - A_0}$$

Afin de vérifier l'efficacité du modèle de tension de surface adopté le présent travail, des cas teste en 2 et 3D seront étudiés pour valider notre modèle.

V.2.2.4. Validation du modèle de tension de surface en 2D

Maintenant, nous allons valider les deux schémas de modélisation des effets de tension de surface à savoir l'interpolation Lagrangienne et la régression circulaire, en estimant leurs précisions sur trois cas tests :

- estimation de la normale et de la courbure d'un cercle,
- coalescence de deux grains de polymère,
- test de rupture de barrage.

Cas test n°1 : calcul de vecteur normal et de la courbure d'un cercle

Afin de vérifier la précision des deux méthodes, nous allons estimer la courbure et la normale d'un cercle. Le choix de cette géométrie n'est pas arbitraire dans la mesure où il s'agit du test le plus simple à valider pour un modèle de tension de surface où la courbure vaut l'inverse de de rayon du cercle.

Pour effectuer cette étude, nous allons calculer la courbure et la normale d'un cercle de rayon égal à 0,1m et nous augmentons au fur et à mesure le nombre de particules d'interface afin de connaître l'effet de ce paramètre sur la précision d'estimation des deux composantes de force de tension de surface à savoir la courbure et le vecteur normal. La **figure 64** représente la normale d'un cercle de rayon 0.1 avec un nombre de particules d'interface croissant de 252 à 1286 obtenus par les deux méthodes d'interpolations.

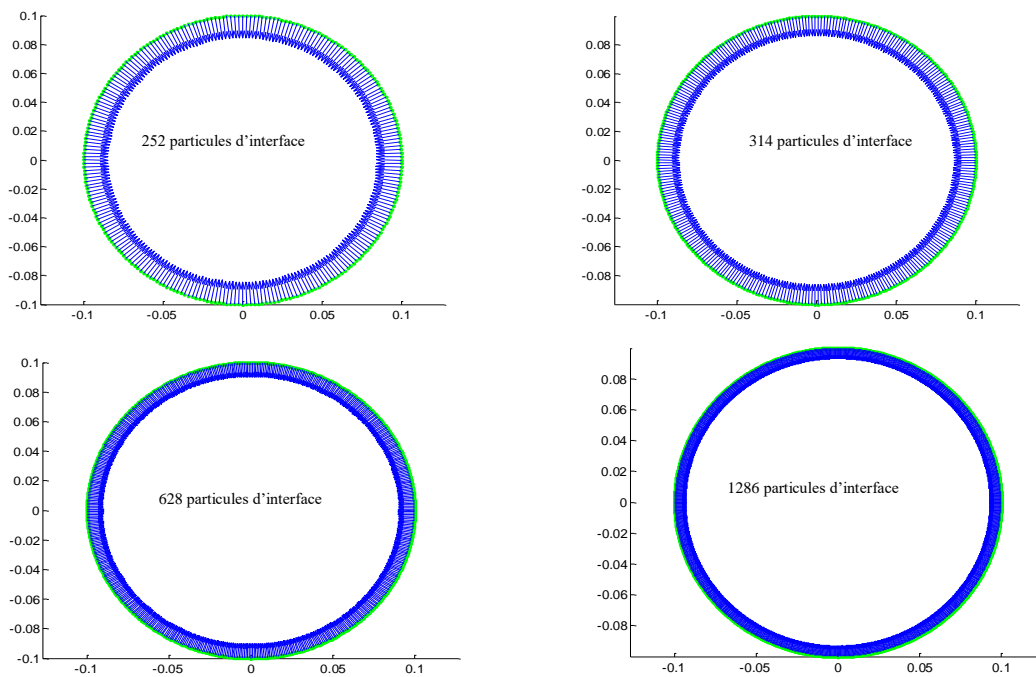


Figure 64:Position des particules d'un cercle 2D (rayon=0.1) avec le vecteur normal à la surface (obtenu par régression circulaire et interpolation lagrangienne).

On constate que les deux schémas utilisés donnent des valeurs précises de vecteur normale. Par contre, on constate une différence légère concernant l'estimation de la courbure. Avec la méthode de régression circulaire, une valeur constante de la courbure est obtenue quel que soit le nombre d'interface et elle vaut dix (10) ce qui correspond à l'inverse du rayon du cercle. En revanche, les valeurs de la courbure obtenues par interpolation lagrangienne sont légèrement différentes de dix. On peut attribuer cette différence au fait que la courbe interpolation obtenue par la méthode lagrangienne ne passe pas par le point d'interface qui

sert comme référence à cette courbe contrairement à la méthode de régression circulaire où la courbe passe par tous les points d'interface.

Comme illustré sur la **figure 65**, la courbure converge vers 10 au fur et à mesure que le nombre de particule d'interface augmente avec une erreur relative de l'ordre de 0.084, 0.051, 0.013 et 0.00301% pour 252, 314, 628 et 1286 particules d'interface respectivement.

Toutefois, cette différence reste négligeable et les deux méthodes permettent une estimation précise de la normale et la courbure d'un cercle. D'autre part, dans nos simulations, le nombre de particules d'interface est souvent supérieur à 1000 ; ces valeurs l'erreur sur la courbure est vraiment négligeable.

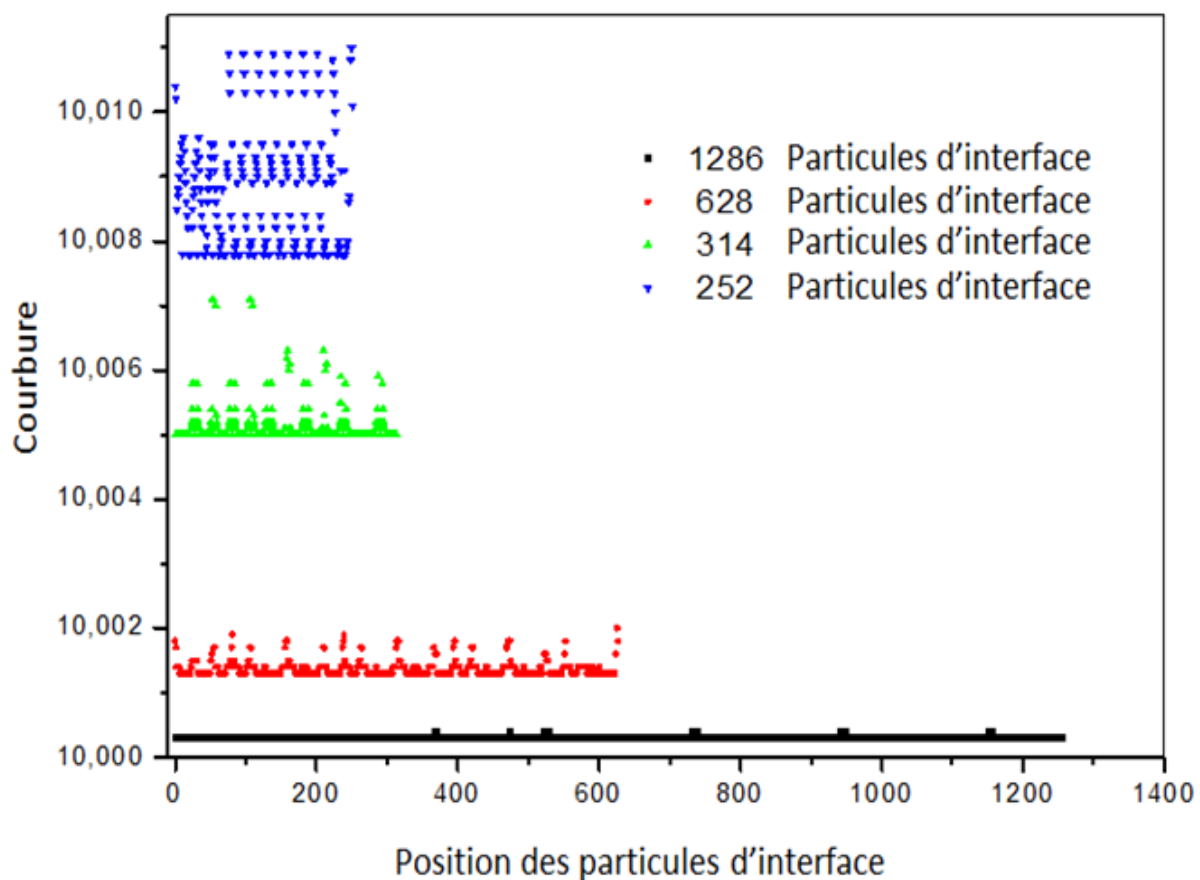


Figure 65: Courbure à la surface d'un cercle de rayon 0.1 obtenue par interpolation Lagrangienne.

Cas test n°2 : Coalescence de deux grains de polymères

La coalescence est la formation d'une seule particule à partir de deux particules sous l'effet de la température, de la force de gravité et des forces de tension de surface. Ce phénomène est largement étudié dans les domaines de la céramique et des matériaux métalliques et

constitue un phénomène important régissant l'écoulement du polymère lors de sa mise en œuvre notamment dans le cas du rotomoulage des poudres de polymères thermoplastiques. Durant la coalescence au cours du rotomoulage, lorsque les grains de polymères atteignent la température de fusion, ils commencent à coalescer en formant une interface caractérisée par le rapport x/r (**figure 66**) reliant les deux grains. Puis cette interface s'accroît jusqu'à ce que la particule acquiert sa forme finale.



Figure 66: Evolution de l'interface au cours de la coalescence des deux grains de polymères.

L'expérience consiste à étaler les grains de polymère de Polypropylène (PP) sur un support en Aluminium puis de les introduire dans une plaque platine chauffante sous un microscope optique. Ensuite, nous imposons une rampe de chauffage jusqu'à la température de fusion du polymère. Enfin, à l'aide du microscope optique nous observons les différentes étapes de la coalescence (**figure 67**).

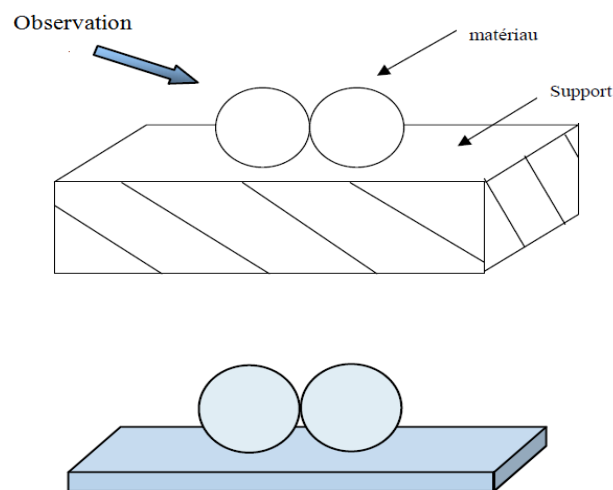


Figure 67: Visualisation de la coalescence.

Nous allons comparer nos résultats numériques avec les résultats expérimentaux obtenus par Asgarpour [177].

Le diamètre des deux grains de PP est de 500 μ m et la température est fixée à 190°C. Tout d'abord, nous vérifions l'efficacité des méthodes de détection des particules d'interface et les deux schémas d'interpolations dans le calcul de la courbure et le vecteur normal.

La distance initiale entre les particules (dx) est de 0,5mm. Le domaine d'étude est représenté approximativement par 2000 particules. Le polypropylène a une masse volumique de 960 kg/m³. Le coefficient de tension de surface est égal à 30mN/m.

La **figure 68** présente les deux grains de polymères où les particules d'interface sont présentées en couleur rouge (**figure 68a**) et le vecteur normal sur l'interface air-polymère (**figure 68b**).

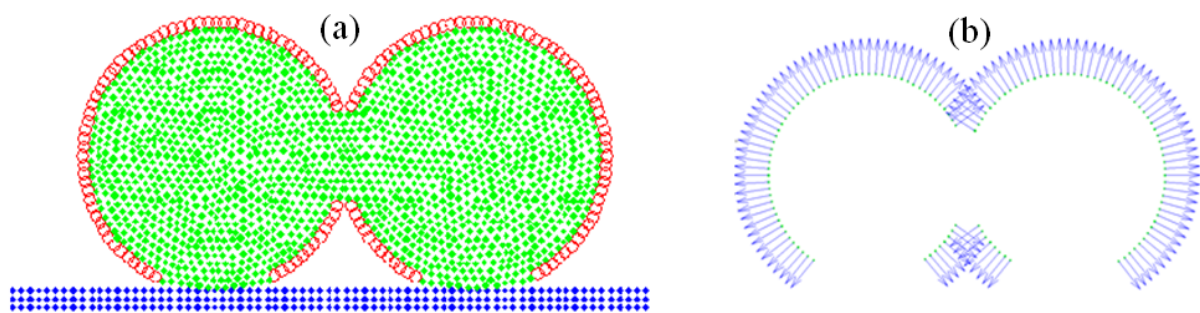


Figure 68:Coalescence des deux grains de polypropylène à 190°C.

D'après ses simulations, les algorithmes de détection et de reconstruction des courbes d'interface sont bien valides pour le cas de coalescence.

Les résultats numériques de la simulation sont comparés avec les observations expérimentales sur la **Figure 69**. On observe un accord satisfaisant.

La méthode semble bien valide pour simuler la coalescence de deux grains du polymère en 2D.

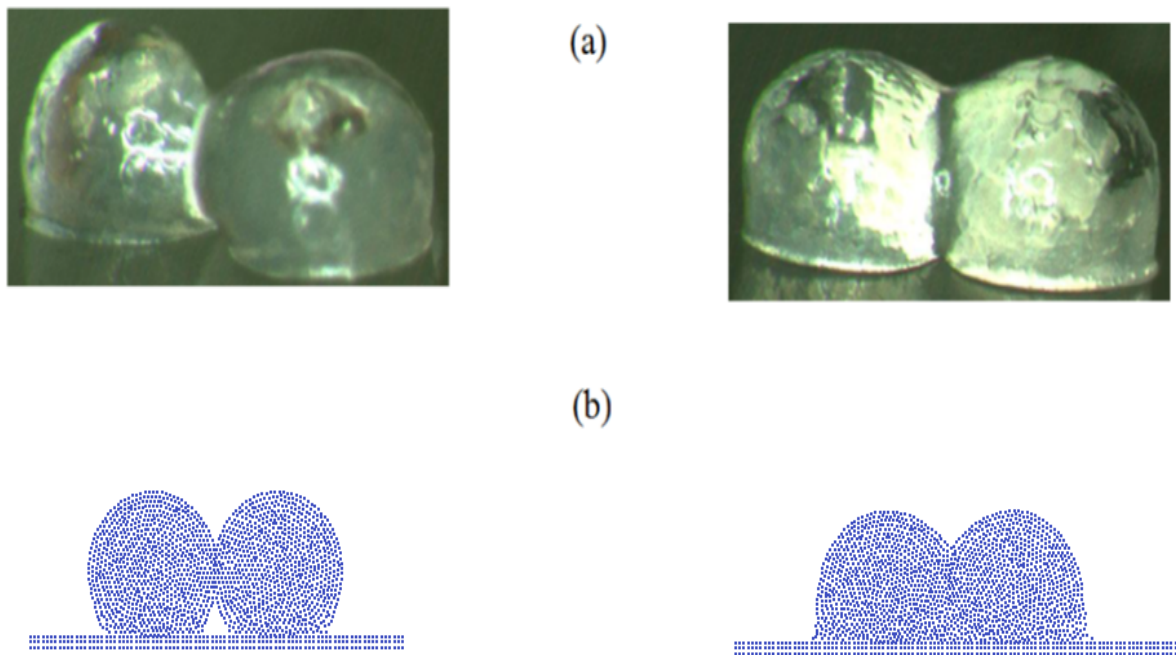


Figure 69: Coalescence de deux grains de PP à 190°C (diamètre = 500μm) (a) résultats expérimentaux (b) résultats numériques.

Cas test n°3 : Rupture de barrage

Le cas test de rupture de barrage est un cas à dynamique rapide relativement classique dans la communauté SPH. Il représente l'effondrement d'une colonne d'eau dans un espace fermé par des murs. Il offre la possibilité de comparer les résultats numériques à des données expérimentales pour l'avancée du front d'eau, ou l'évolution de la hauteur de colonne d'eau. Le problème est représenté par une colonne d'eau confinée entre deux parois, une fixe et une temporaire représentant le barrage.

A l'instant $t = 0s$ le barrage est supprimé, permettant ainsi à la colonne de fluide de s'effondrer sous l'influence de la gravité.

Dans cette simulation, le problème est représenté par approximativement 4500 particules et la viscosité du fluide η est celle de l'eau à 20 °C soit 10^{-3} Pa.s.

La **figure 70** montre les résultats de la simulation de l'effondrement de la colonne d'eau à différents temps.

On peut aussi suivre le champ de vitesse de différentes particules constituant ce cas de test.

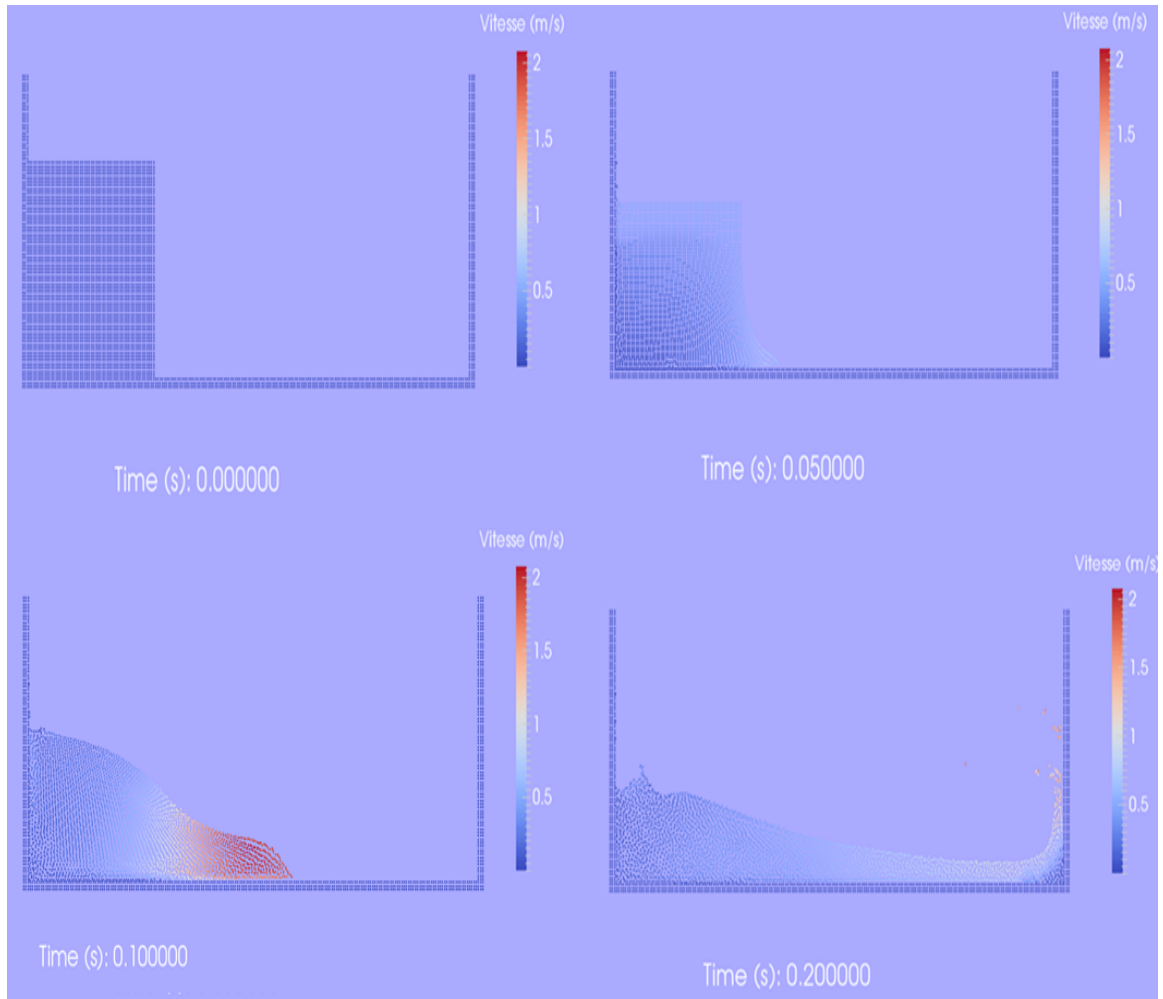


Figure 70: Effondrement d'une colonne d'eau à différentes périodes.

Nous allons confronter nos résultats numériques obtenus par la méthode de régression circulaire et l'interpolation lagrangienne avec ceux obtenus expérimentalement par Martin et Moyce[178].

La **figure 71** montre l'évolution de la position x adimensionnée X^* ($X^* = x/a$) du front de la vague en fonction du temps adimensionné T^* ($T^* = t(g/a)^{1/2}$) où a est la largeur initiale de la colonne d'eau.

On constate que la courbe des résultats de simulations obtenus par régression circulaire et l'interpolation lagrangienne ont la même allure d'une part et d'autre part on constate un bon accord entre les résultats numériques et ceux obtenus expérimentalement.

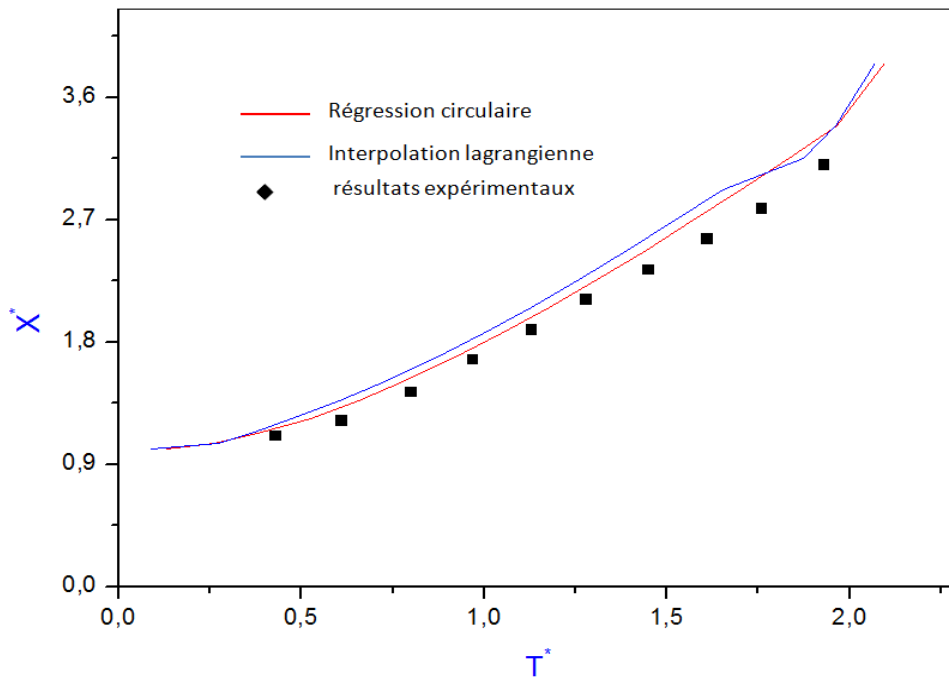


Figure 71: Comparaison entre les mesures expérimentales et les résultats SPH du déplacement du front de la vague.

V.2.2.5. Validation du modèle de tension de surface en 3D

Comme en 2D, il est important de valider le modèle de tension de surface en 3D avant de simuler l'écoulement du fluide lors du rotomoulage réactif. Pour ce faire, deux cas tests seront étudiés à savoir : estimation de vecteur normal et courbure d'une sphère et le test de rupture de barrage.

Cas test n°1 : calcul de vecteur normal et la courbure d'une sphère

L'exactitude et la précision des calculs de courbure et de vecteur normal sont les paramètres les plus importants à vérifier pour un modèle de tension de surface. Pour effectuer cette étude, nous allons estimer le vecteur normal et de la courbure d'une interface d'une sphère de rayon de 0,1 par les deux méthodes de régression sphériques.

La **figure 72** représente l'évolution de la courbure à la surface d'une sphère obtenue par la première méthode [175]. Les valeurs de courbures sont différentes de la valeur inverse de rayon de la sphère (10) surtout dans le domaine de sphère présenté par 365 particules. Cette différence diminue avec l'augmentation des particules d'interface mais elle reste toujours différente de 10 avec des valeurs comprise entre 14 et 8, erreur non négligeable. Nous pensons qu'il y a une erreur dans les équations donnant la position du centre de sphère (équations V.39- V.41).

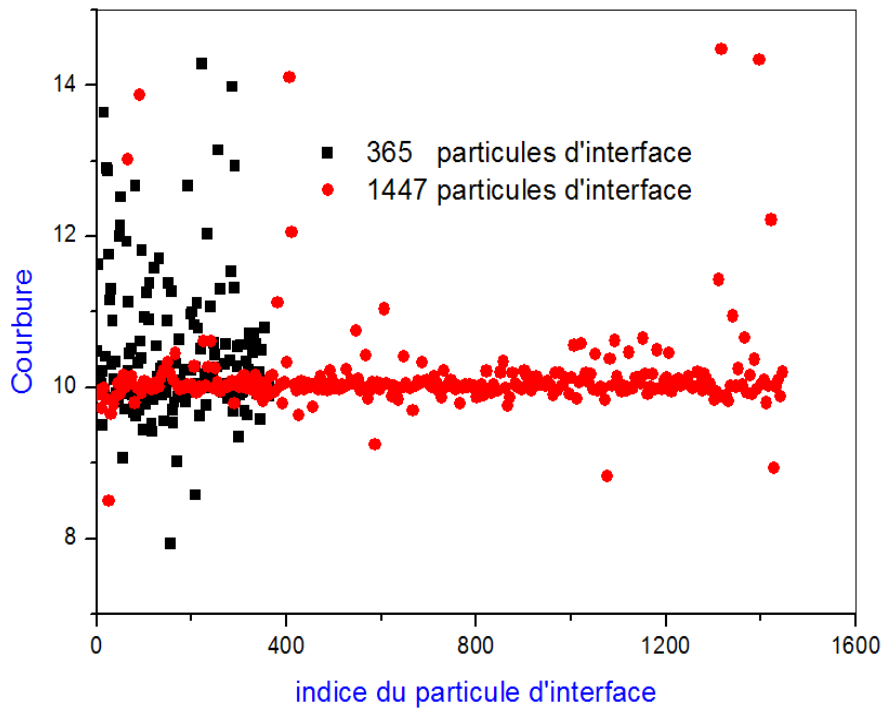


Figure 72: Evolution de la Courbure à la surface d'un cercle de rayon 0.1.

En revanche avec la méthode analytique [176], la valeur est constante et égale à 10 quel que soit le nombre de particules d'interface et il en est de même pour le vecteur normal (**figure 73**).

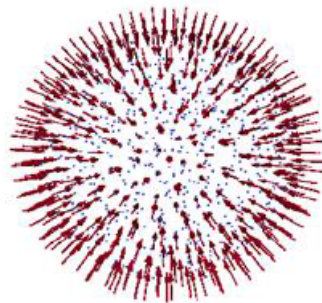


Figure 73: Vecteur normal à la surface d'une sphère de rayon $r=0.1$.

Dans la suite de ce travail, nous allons utiliser uniquement la deuxième méthode pour valider notre modèle et effectuer des simulations du procédé du rotomoulage par voie réactive.

Cas test n°2 : rupture de barrage en 3D

Comme en 2D, nous avons choisi le test de rupture de barrage pour valider le modèle de tension de surface en configuration 3D. La distance initiale des particules est de 6mm avec environ 300 000 particules. La **figure 74** montre les résultats du cas test de la rupture de barrage en 3D où la vague vient heurter un pilier avant de s'écraser sur le mur.

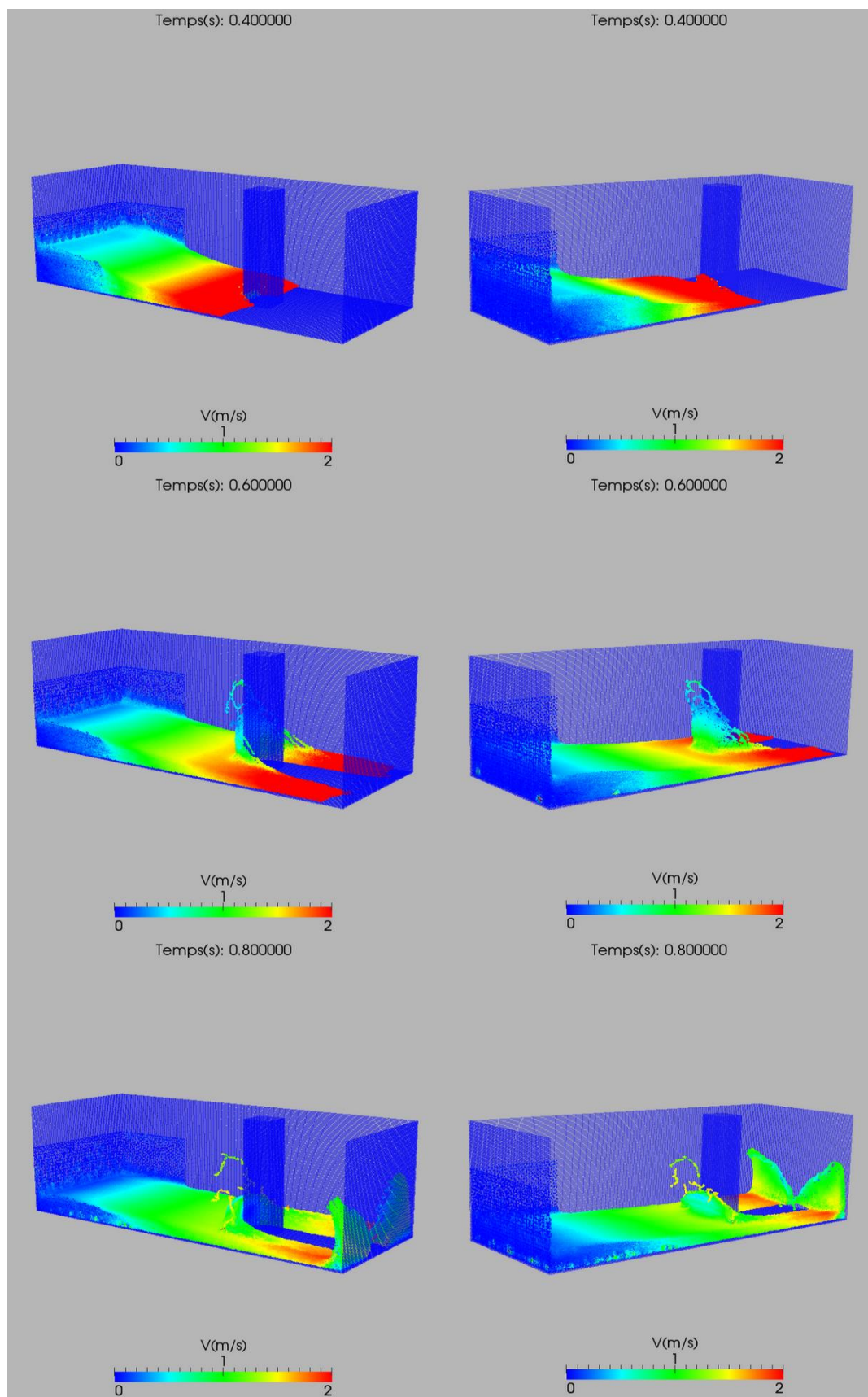


Figure 74:Test de rupture de barrage en 3D.

V.2.2.6.Simulation du rotomoulage réactif en 2D

Pour montrer les effets de tensions de surface, nous allons effectuer des simulations avec et sans tension de surface sur des géométries simples. Puis, nous comparons les résultats numériques obtenus avec les deux cas de figures testés notamment en matière de mouillabilité et état de surface.

Pour ce faire, nous allons effectuer des simulations sur un cylindre de rayon 0,1m tournant autour de son axe principal. La distance initiale entre particules (dx) est de 1mm. Le moule est représenté par 1000 particule et sa température est de l'ordre de 80°C. Quant au fluide réactif, il sera représenté par 15000 particules avec une densité de 1200Kg/m³. La température initiale du polymère est 25°C. L'évolution de la viscosité au cours de la réaction de polymérisation de polyuréthane obéit à une loi rhéocinétique (IV.22). Le moule tourne à une vitesse de 7,5 tr/min.

Les paramètres du modèle d'adhésion artificiel sont :

- Viscosité d'adhésion $\eta_{adhe} = 9Pa.s$
- Temps d'adhésion $t_{adhe} = 1,25s$
- Distance d'adhésion $\nabla = 1,5 dx$

Le coefficient de tension de surface vaut 30 mN.m⁻¹ pour les simulations impliquant cette force.

La **figure 75** représente les résultats de simulations de la fabrication de la pièce cylindrique avec effets de tension de surface (**figure 75b**) et sans effets de tension de surface (**figure 75a**).

En premier lieu, nous allons observer l'évolution de la matière adhérente en fonction du temps et les différents régimes hydrodynamique ainsi que la forme finale de la surface interne de la pièce. Au fur et à mesure que les différents composants du système réactifs réagissent entre eux, la viscosité du mélange réactionnel augmente et atteint la valeur de la viscosité d'adhésion permettant ainsi aux particules du polymère d'adhérer à la paroi interne du moule. Après 20 s, nous observons l'apparition d'une couche de polyuréthane formée par plusieurs particules. Quant aux régimes hydrodynamiques, le phénomène de cascade, est bien observé pour les deux cas de figures de simulations mais d'une manière plus accentuée pour les simulations sans effet de tension de surface. En effet, la force de tension de surface permet l'accrochage des particules d'interface à la surface interne du moule.

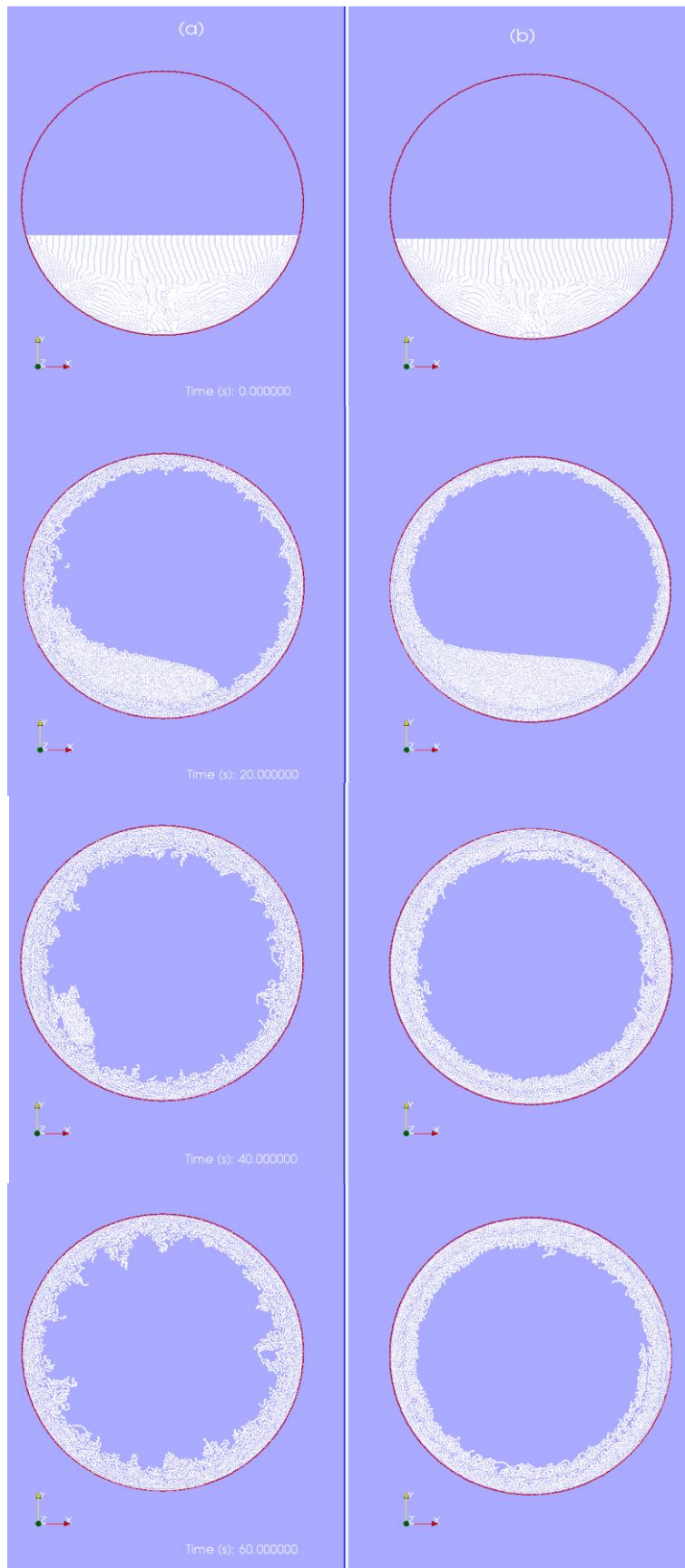


Figure 75: Simulation d'une fabrication d'une pièce cylindrique en 2D par rotomoulage réactif (a) : sans effets de tension de surface (b) avec force de tension de surface.

Après 40s, la pièce commence à prendre sa forme finale et on observe un écoulement rotationnel où une grande quantité du matériau a déjà adhéré faisant ainsi apparaître la forme finale de la pièce rotomoulée.

Après 60 s, on peut voir apparaître une sorte de rotation solide où les particules fluides restantes se déplacent à la même vitesse que le moule. Le polymère est relativement bien réparti sur la paroi du moule. Les valeurs de η_a sont proches de celles de η_{gel} , et à ces viscosités les particules fluides collent sur la couche de polymère adhérent. Les dimensions de la pièce fabriquée sont quasiment figées.

En parallèle, nous avons constaté que la vitesse d'adhésion dépend de la force de tension de surface. La **figure 76** représente le pourcentage de la matière adhérente en fonction du temps pour les simulations effectuées avec ou sans effets de tension de surface. Durant les premiers moments de simulation de 0 à 10 secondes, la vitesse d'adhésion est presque identique.

Puis, on constate entre 10 et 25s, une légère augmentation de la vitesse d'adhésion pour les simulations sans tension de surface mais elle reste négligeable et les deux régimes de cascades sont observés dans les deux cas de figures de simulations.

Après 25 s, l'effet de la force de tension de surface est important et la vitesse d'adhésion s'accroît en fonction de ce paramètre physique.

Enfin, on observe un palier horizontal pour les deux simulations montrant que la totalité de la matière a bien adhéré à la surface interne du moule.

En conclusion, on observe clairement une surface interne lisse de la pièce obtenue par simulations impliquant les effets de tension de surface contrairement à l'autre type de simulation. On peut expliquer ce phénomène par les force de tension de surface agissant sur les molécules d'interface en les attirant à l'intérieur du fluide ce qui va permettre de réduire les courbures et rendre la surface interne lisse et relativement homogène. Cette force est aussi responsable du plaquage de chaque couche du polymère sur la couche précédente d'une manière homogène ce qui permet d'avoir un état de surface lisse.

Le modèle de tension de surface développé semble être efficace dans le cas d'une géométrie de moule simple et dans une configuration 2D, et a permis de réduire d'une manière considérable les courbures à la surface interne de la pièce rotomoulée.

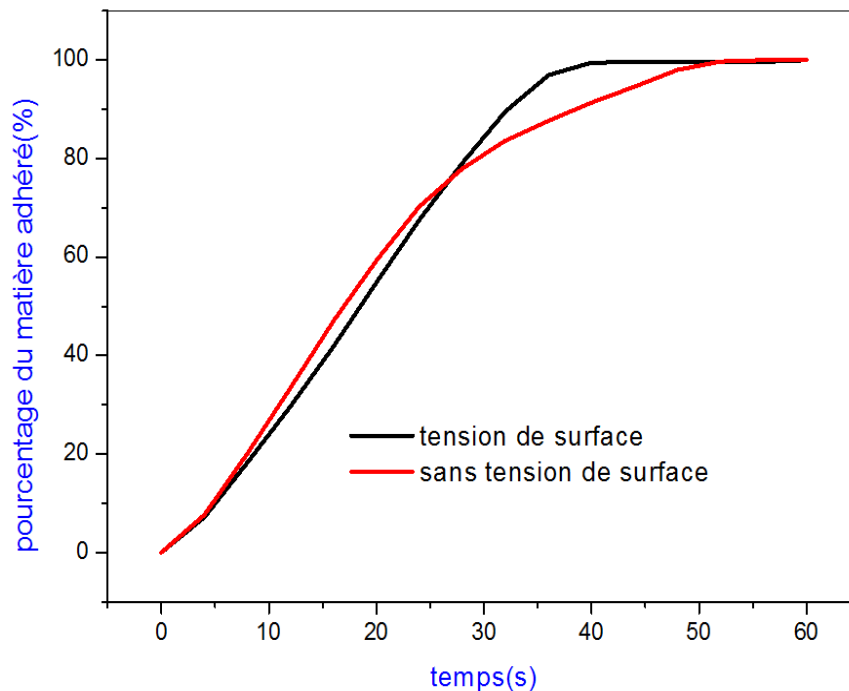


Figure 76: Evolution du polymère adhérent en fonction du temps.

La **figure 77** montre l'évolution du champ thermique au cours de la mise en œuvre des pièces thermodurcissables à différents moments de la simulation. Il est à noter que l'exothermie de la réaction de réticulation n'est pas prise en compte et le changement de la température obéit à l'équation de conservation de la chaleur(IV.12). Dans cette configuration, le transfert thermique est assuré par conduction entre la paroi interne du moule et le mélange réactionnel.

Au début de la réaction, le moule est porté à une température de 80°C égale à celle du four et le système réactif à 25°C. Au fur et à mesure de la mise en œuvre du matériau, on observe un gradient de température au sein du mélange réactionnel. On constate que la température au milieu du domaine du fluide est à l'ordre de 25°C tandis que les particules adhérentes au moule ont une température proche de celle du moule ; ce transfert thermique

entre les particules du moule et les particules fluide réactif est assuré par conduction et ainsi le transfert thermique est bien représenté dans nos simulations.

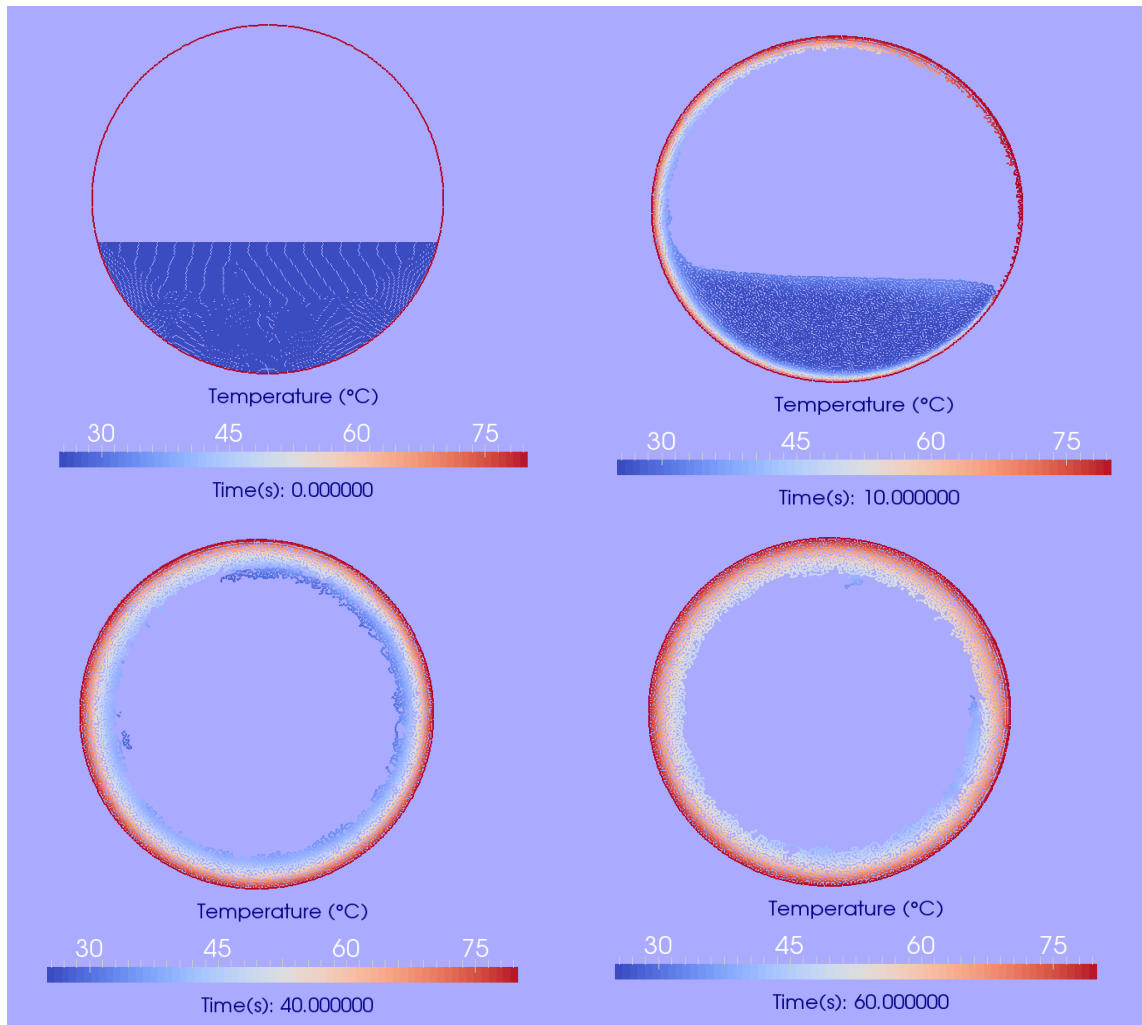


Figure 77: Profil du flux de chaleur à différents moments de simulations.

V.2.2.7. Simulation du rotomoulage réactif en 3D

Les résultats encourageants obtenus en 2D, nous ont amené à étendre notre étude au 3D. Tout d'abord, nous allons effectuer des simulations sur des géométries simples comme un cylindre. Nous allons consacrer ultérieurement, une étude sur d'autre type de géométrie plus complexes en 2 et 3D.

Pour ce faire, nous avons simulé la fabrication d'une pièce cylindrique d'une longueur de 20 cm et d'un diamètre de 10 cm. La distance initiale dx entre les particules est de 1,5 mm. Le moule est représenté par 32 000 particules solides sont utilisées pour présenter le moule. Quant au fluide, nous l'avons schématisée par 95000 particules SPH. Le moule tourne autour de deux axes perpendiculaires avec des vitesses de rotation de 5 et 7 rpm et sa température

est fixée à 80°C. Comme en 2D, nous avons utilisé la même loi rhéocinétique afin de suivre le changement de viscosité en fonction du temps et les mêmes ordres de grandeur pour les paramètres du modèle d'adhésion qu'en 2D.

La **figure 78** illustre les résultats de simulation du rotomoulage réactif d'une pièce cylindrique en tenant compte les effets de tension de surface. Le transfert de chaleur entre le moule et le système réactif ainsi que le processus d'adhésion est bien représenté. Au fur et à mesure que les différents composants du système réactifs réagissent entre eux, sous l'effet de la température, la viscosité du mélange réactionnel augmente et atteint la valeur de la viscosité d'adhésion permettant ainsi aux particules du polymère d'adhérer à la paroi interne du moule. Entre 30 et 40s, une couche du polymère est formée et couvre la paroi interne du moule. Toutefois, il faut augmenter le nombre de particules à des centaines de milliers de particules pour pouvoir mieux simuler toute la physico-chimie du rotomoulage réactif.

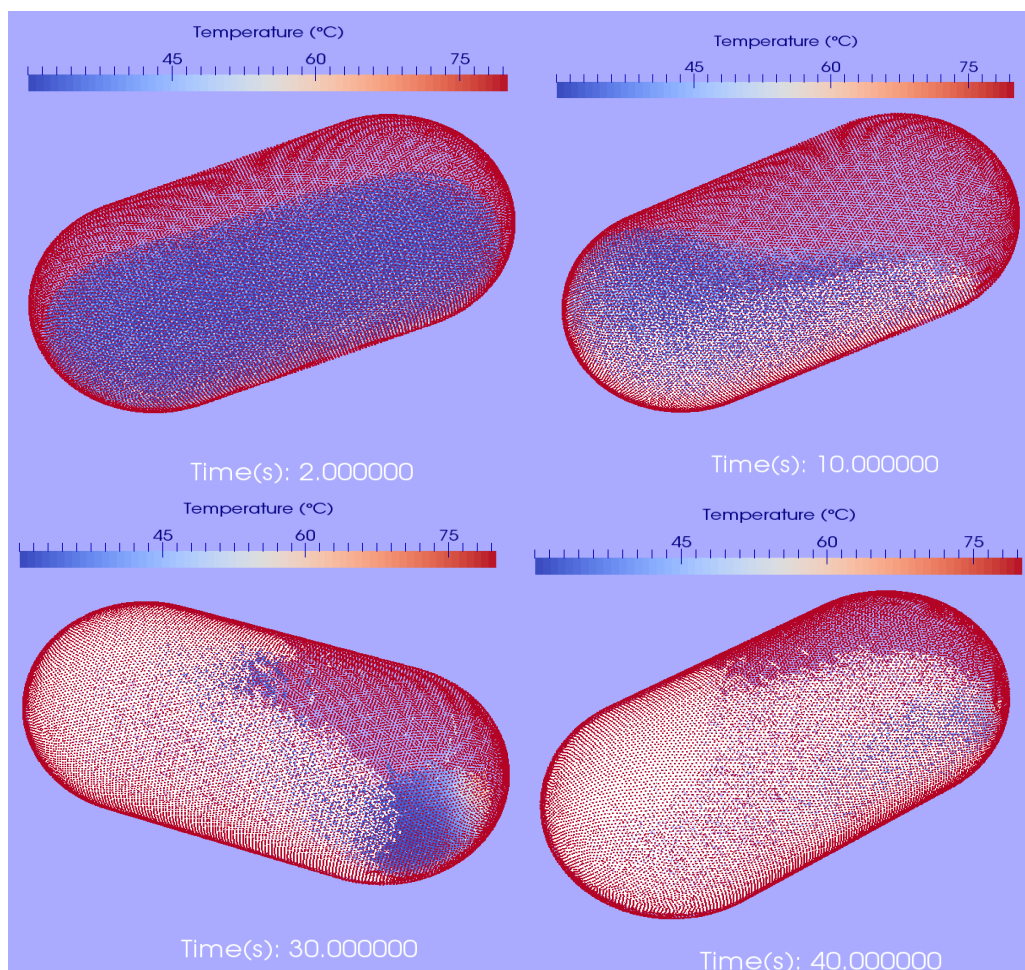


Figure 78: Simulation d'une fabrication d'une pièce cylindrique en 3D par rotomoulage réactif.

V.3.Modélisation d'un écoulement de fluide non-newtonien

V.3.1.Travaux antérieurs

Précédemment, nous avons supposé que notre système réactif se comporte comme un fluide newtonien où la viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement. En réalité, le fluide au voisinage du point de gel présente un comportement non-newtonien. La prise en compte de ce paramètre pourrait améliorer les simulations du procédé et notamment la formation des gouttes et l'étalement de la matière.

Les premiers travaux de modélisation des effets viscoélastiques par la méthode SPH sont menés par Elero [179] qui a développé un schéma numérique basé sur le modèle de Maxwell. Ensuite, Shao et Lo [180] ont utilisé le modèle Cross pour étudier l'écoulement à surface libre des fluides non-newtonien. Puis, Fan et al. ont adopté le modèle de puissance pour modéliser l'écoulement polypropylène fondu durant le procédé d'injection. D'autres travaux [181,182] ont permis à développer un algorithme SPH permettant de simuler l'écoulement de fluides non-newtoniens en utilisant trois différents modèles à savoir : modèles de puissance, Bingham et Herschel-Bulkley.

Le premier modèle de puissance décrit l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Les deux autres modèles décrivent le comportement des fluides à seuil pour lesquels l'écoulement n'a lieu qu'au-delà d'une certaine valeur de contrainte appliquée au fluide.

V.3.2.Modèle adopté

Dans notre travail, nous tenterons d'intégrer le modèle de puissance dans le formalisme SPH pour modéliser l'écoulement du système réactif durant le procédé du rotomoulage.

Sachant que l'équation de la conservation du mouvement pour un fluide non-newtonien est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{\nabla p}{\rho} + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \tau + b \quad (V.47)$$

où v est le vecteur vitesse, p la pression, ρ la masse volumique du fluide, τ le tenseur des contraintes de cisaillement et b les forces de volume.

Pour décrire le comportement viscoélastique, un terme du tenseur des contraintes $\frac{1}{\rho} \nabla \cdot \tau$ est intégré.

Le terme du tenseur des contraintes peut être formulé par la relation ci-après :

$$\left(\frac{1}{\rho} \nabla \cdot \tau \right)_i = \sum_j m_j \left(\frac{\tau_i}{\rho_i^2} + \frac{\tau_j}{\rho_j^2} \right) \cdot \nabla_a W_{ab} \quad (\text{V.48})$$

Pour faciliter le traitement de la modélisation des écoulements des fluides non-newtoniens, nous allons adopter la description de la viscosité définie par Vola et al. [183] ; la viscosité d'un fluide visqueux incompressible dépend uniquement du deuxième invariant du tenseur de déformation $D = \nabla u + \nabla u^T$:

$$|D| = \sqrt{\frac{1}{2} \sum_{i,j} D_{ij} D_{ij}} \quad (\text{V.49})$$

En deux dimensions, le tenseur D est exprimé :

$$D = \nabla u + \nabla u^T = \begin{bmatrix} 2 \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} & 2 \frac{\partial v}{\partial y} \end{bmatrix} \quad (\text{V.50})$$

Une loi généralisée pour les fluides newtoniens nous permet d'exprimer le tenseur de contrainte comme suit [183] :

$$\tau = \mu(|D|)D \quad (\text{V.51})$$

Les différents composants du tenseur de contrainte sont exprimés par les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_i = \left(\frac{\partial u}{\partial r_{ab}} \right) \left(\frac{\partial r_{ab}}{\partial x} \right)^{-1} = \frac{(u_i - u_j)(x_i - x_j)}{r_{ij}^2} \quad (\text{V.52})$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_i = \left(\frac{\partial u}{\partial r_{ab}} \right) \left(\frac{\partial r_{ab}}{\partial y} \right)^{-1} = \frac{(u_i - u_j)(y_i - y_j)}{r_{ij}^2} \quad (\text{V.53})$$

Dans cette étude, nous allons adopter le modèle de puissance pour décrire le comportement rhéologique de notre système réactif. Le tenseur des contraintes est donné par :

$$\tau = 2\mu |D|^{N-1} D \quad (\text{V.54})$$

Comme dans le modèle de tension de surface, la validation des simulations de l'écoulement du fluide non-newtonien se réalise sur le test de rupture de barrage. Dans cette simulation,

le problème est représenté par approximativement 4500 particules simulation l'écoulement d'un fluide d'une masse volumique égale à 1200 Kg/m^3 en utilisant le modèle de puissance dont les paramètres sont $\eta = 1.74 \text{ Pa.s}$ et $N=0.15$ (**figure 79**).

Nous allons confronter nos résultats numériques obtenus avec ceux obtenus expérimentalement par Komantina et Jovanovic [184].

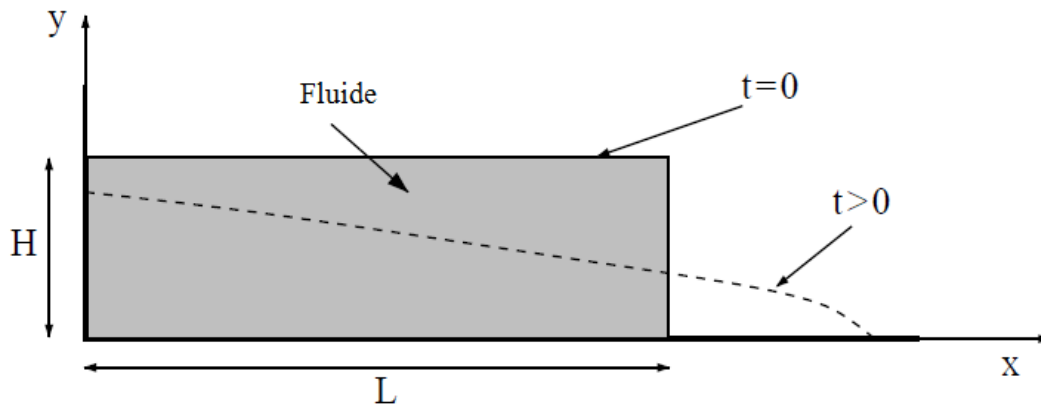


Figure 79: Test de rupture de barrage pour un fluide non-newtonien.

La **figure 80** montre l'évolution de la position x adimensionnée X^* du front de la vague en fonction du temps adimensionné T^* ($T^* = t(g/a)^{1/2}$) où a est la largeur initiale de la colonne d'eau. Les résultats de simulation sont en bon accord avec l'expérience.

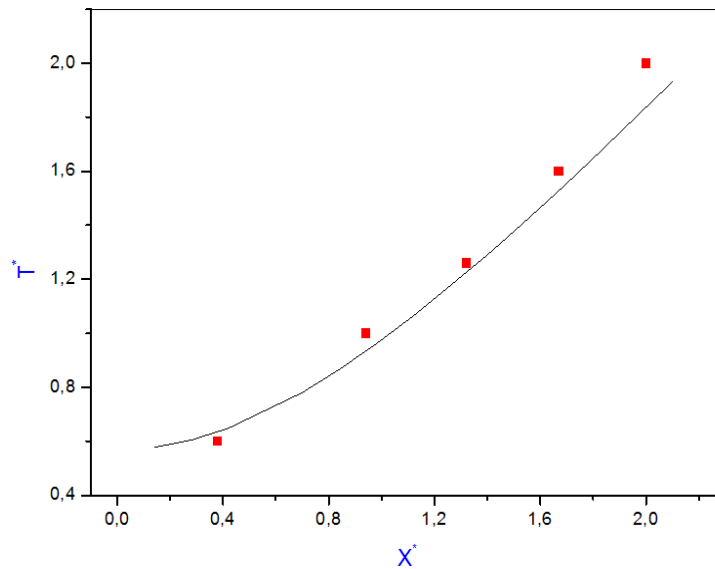


Figure 80: Confrontation entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux.

V.3.3. Simulations de l'écoulement d'un fluide non-newtonien lors du rotomoulage

Pour montrer les effets d'intégration du caractère non-newtonien sur les propriétés finales de la pièce, nous allons effectuer des simulations en 2D pour la réalisation d'une pièce rotomoulable de forme cylindrique ayant un rayon de 0,1 m. A cet effet, nous utilisons 14515 particules SPH pour modéliser le fluide et 800 particules pour le moule. La distance initiale interparticulaire est de 1mm. Le coefficient de tension de surface vaut 30 mN.m^{-1} .

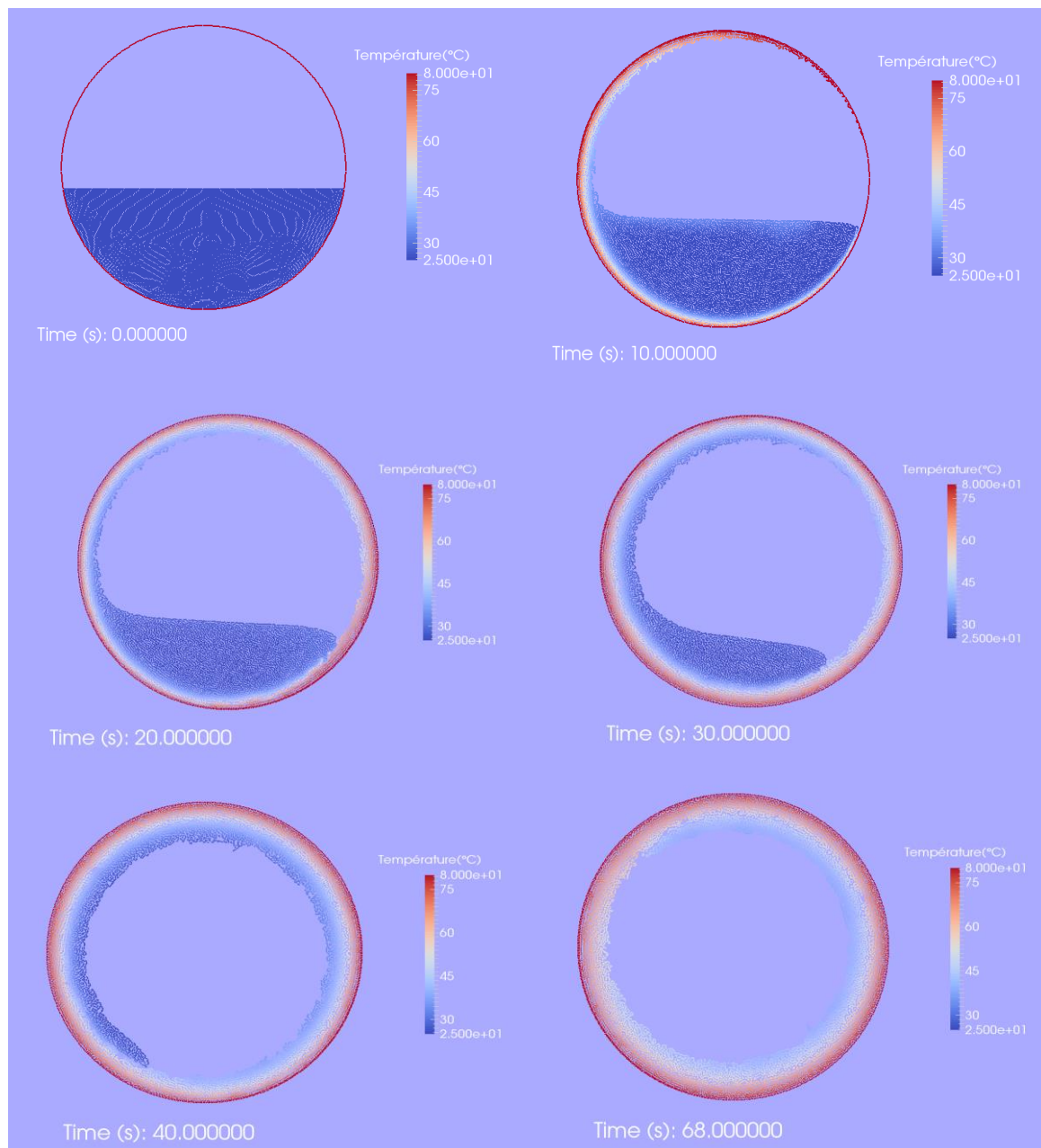


Figure 81:simulation de l'écoulement d'un fluide non-newtonien en 2D.

Les paramètres du modèle d'adhésion artificiel sont :

- Viscosité d'adhésion $\eta_{adhe} = 9Pa.s$
- Temps d'adhésion $t_{adhe} = 1,25s$
- Distance d'adhésion $\nabla = 1,5 dx$

La **figure 81** montre les résultats de simulations de la fabrication d'une pièce cylindrique en tenant compte du caractère non-newtonien du mélange réactionnel. L'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement est décrite par une loi de puissance (**chapitre III, paragraphe III.2.1**).

Lorsque le système réactionnel satisfait les conditions du modèle d'adhésion, le polymère commence à adhérer au moule en formant une couche mince.

En effet, après 20 s nous observons l'apparition d'une couche de polyuréthane formée par une dizaine de particules. L'étalement de la matière est bien assuré par la prise en compte du caractère non-newtonien du mélange réactionnel ainsi que les formations des couches les unes sur les autres. Egalement, on constate que le transfert de chaleur entre le moule et le fluide est bien représenté. Les particules ayant adhéré sont à la même température que celles du moule tandis que le mélange réactif au milieu est toujours à 25°C.

Entre 40 et 70 s, on observe ce qui pourrait être un écoulement rotationnel. Une grande quantité du matériau a déjà adhéré faisant apparaître la pièce rotomoulée

Une fois que la viscosité du fluide a atteint la viscosité au point de gel, la pièce se rigidifie. Le matériau devient solide et il n'y a alors plus d'écoulement et on peut donc arrêter la simulation.

En fin de simulation, nous obtenons des surfaces internes lisses contrairement aux simulations réalisés qui ne tiennent pas compte des paramètres physiques : forces de tension de surface et le caractère non-newtonien étaient négligés.

En conclusion, le modèle de puissance intégré au formalisme SPH semble valide 2D pour la simulation de la mise en œuvre d'une pièce cylindrique par rotomoulage.

Simulation d'une hélice 2D

Dans cette section, nous changeons la géométrie du moule afin de tester l'efficacité du code SPH.

Pour ce faire, on utilise un moule servant à fabriquer une hélice à trois pales. Le moule tourne à une vitesse 7.5 tr/min. La distance initiale entre les particules (dx) est de 0,8 mm. Le moule est représenté par environ 2000 particules et le fluide par 23 000 particules.

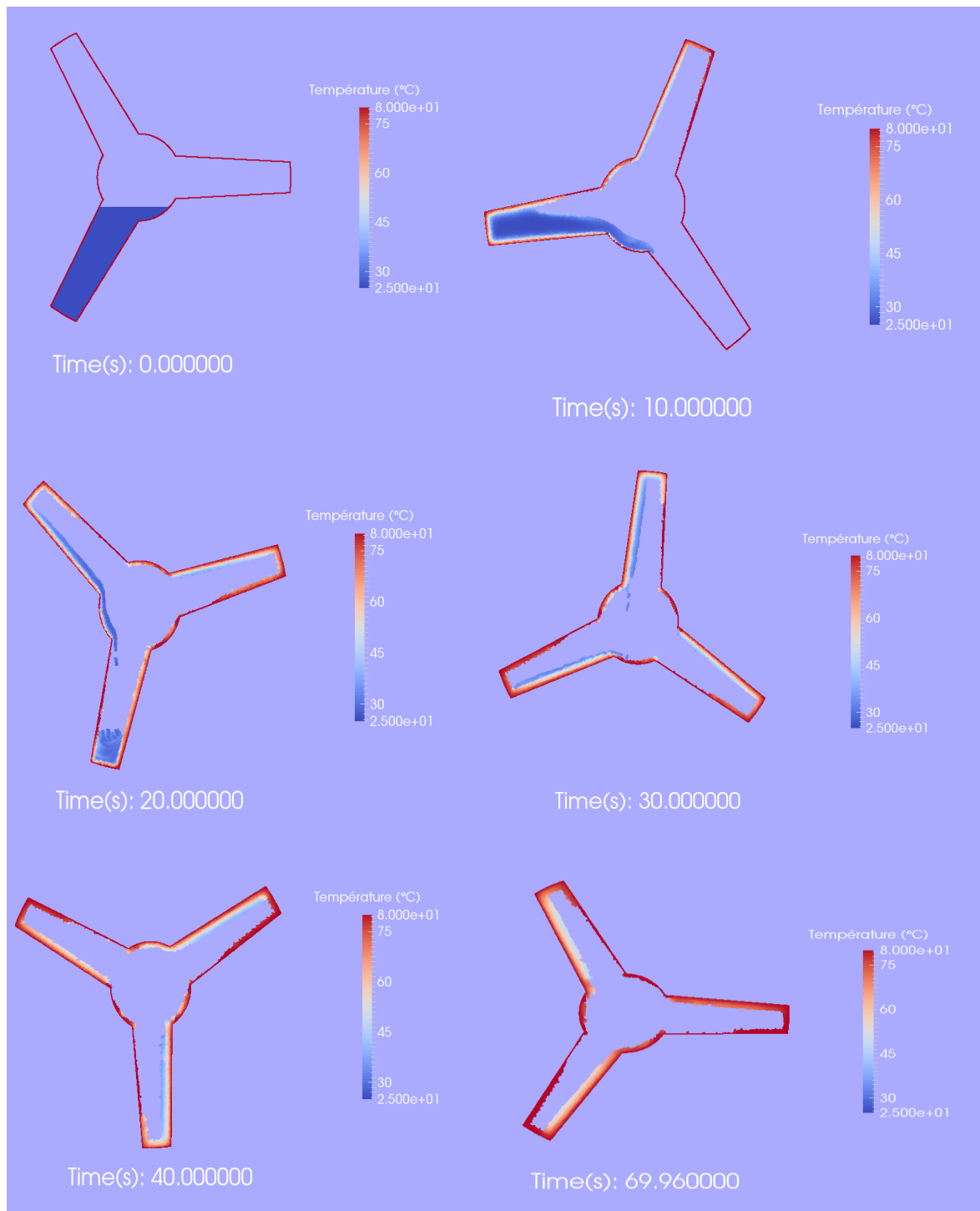


Figure 82:Simulation d'une hélice à trois pales.

Les paramètres du modèle d'adhésion et la loi de comportement rhéologiques sont identiques à ceux utilisés dans la précédente simulation.

La **figure 82** montre les résultats de simulation de fabrication d'une hélice en configuration 2D.

En premier lieu, on observe que le transfert de chaleur est bien représenté. Cependant, s'agissant propos de l'adhésion du fluide, on constate à la fin de la simulation, une répartition hétérogène de la matière avec une concentration de la matière aux fonds des pales et une couche fine de matière adhéree à la partie centrale de l'hélice.

Ce constat est fait expérimentalement quand le moule tourne à des grandes vitesses ; la matière n'a pas suffisamment de temps pour adhérer d'une manière homogène à la surface interne du moule. Toutefois, l'état de surface de la pièce est relativement lisse.

V.4.Simulation du liner du réservoir du gaz naturel en 3D

Dans cette section, nous allons voir si notre solveur peut simuler des géométries complexes. A cet effet, nous allons simuler la fabrication du liner du réservoir du gaz naturel. A titre indicatif, le réservoir est constitué d'un liner en polymère entouré par un matériau composite. Le liner interne doit garantir l'étanchéité et l'imperméabilité du réservoir tandis que le composite assure la tenue mécanique Cette pièce comporte également des puits latéraux au nombre 4 et 12 puits centraux débouchant, permettant d'insérer des renforts pour la coque composite. La géométrie complexe constitue un test idéal pour montrer l'efficacité de notre algorithme à traiter ce genre de géométrie.

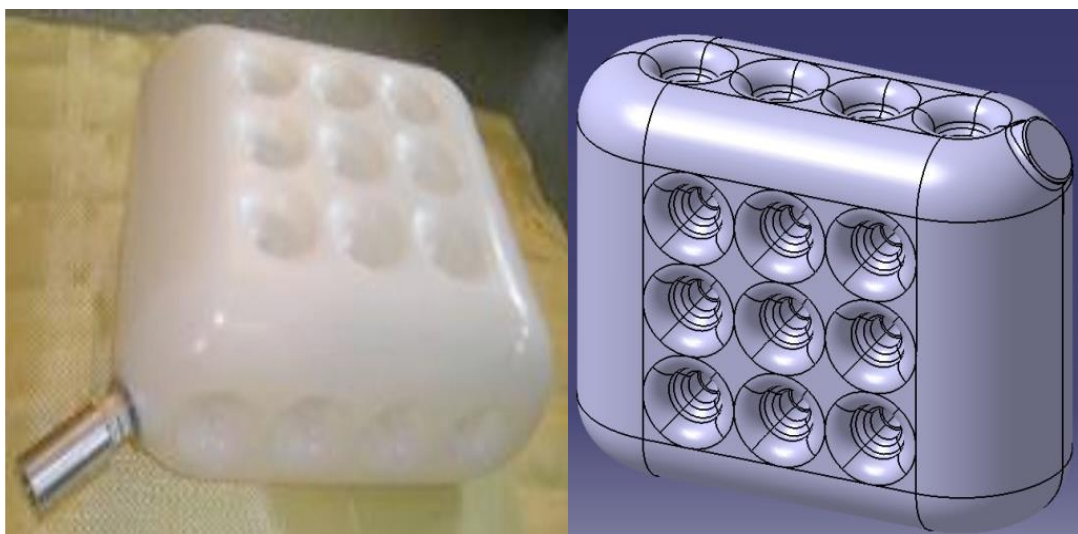


Figure 83: Représentation du liner : photo (à gauche), dessin sous Catia® (à droite).

Pour la simulation du liner, 30 000 particules solides sont utilisées pour présenter le moule et la distance initiale dx entre les particules est de 7 mm.

Quant au fluide, il est représenté par 92000 particules SPH. Le moule tourne autour de deux axes perpendiculaires avec des vitesses de rotation de 9 et 7 rpm et sa température est fixée à 80°C. Comme en 2D, nous avons utilisé la même formule rhéocinétique afin de suivre le changement de viscosité en fonction du temps et nous avons utilisé les mêmes ordres de grandeur pour les paramètres du modèle d'adhésion qu'en 2D. Le coefficient de tension de surface est de l'ordre de 30 mN/m.

La **figure 84** montre les résultats de simulation SPH et évolution de la matière adhérente à la surface interne du moule en tenant compte les effets de tension de surface.

Le transfert de la chaleur entre le moule et le système réactif ainsi que le processus d'adhésion est bien représenté et proche de la réalité.

Nous avons constaté que la matière se concentre aux extrémités du moule, ceci est en parfait accord avec l'expérimentation. Ce phénomène est observé lorsque le moule tourne à des vitesses élevées comme dans le cas de ces simulations où la matière n'a pas suffisamment de temps pour adhérer d'une manière homogène à la surface interne du moule. Toutefois, il est nécessaire d'utiliser un nombre élevé de particules (jusqu'à un million de particules) afin de réaliser des essais réalistes.

Actuellement, nous ne sommes pas en mesure de traiter des simulations avec ce nombre de particules mais il faut envisager dans l'avenir de paralléliser le code à l'aide des cartes graphiques : Graphical Processing Unit (GPU) où la vitesse d'exécution du code pourrait alors augmenter d'une à deux décades par rapport à un processeur standard (CPU) [185].



Figure 84:Simulation du réservoir du gaz naturel en 3D.

Conclusions générales et perspectives

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire ont porté sur la conception d'un outil de simulation du procédé du rotomoulage par voie réactive en utilisant la méthode Smoothed Particle Hydrodynamics « SPH ». Ainsi, avec l'objectif final d'optimiser la mise en œuvre des polymères par rotomoulage réactif, nous avons poursuivi le développement du code SPH initié par notre équipe depuis plusieurs années. Pour ce faire deux actions ont été menées.

Dans la première partie, des mesures thermiques et rhéologiques en mode anisotherme ont été effectuées sur une formulation du polyuréthane thermodurcissable.

Les résultats thermiques apportent des informations précieuses pour l'étude des formulations thermodurcissables du polyuréthane. Cette méthode d'analyse, couplée à l'analyse isoconversionnelle, permet de mieux comprendre la formation du réseau en mettant en évidence le nombre de réactions chimiques aboutissant à la formation du réseau thermodurcissable. En parallèle, à l'aide des modèles mécanistiques, nous avons montré que le modèle autocatalytique est approprié pour modéliser la cinétique de la réticulation du polyuréthane.

De même, l'évolution du comportement rhéologique a été déterminée à différentes rampes de températures. Les résultats rhéologiques obtenus ont permis de corréler des lois de comportement rhéocinétique (Loi de Macko-Castro) reliant la viscosité en fonction du taux d'avancement de la polymérisation.

Pour tenir compte du caractère non-newtonien du système réactionnel, des mesures de viscosité en fonction du taux de cisaillement en mode isotherme ont été effectuées. Dans la gamme du taux de cisaillement testé, la viscosité dépend de la vitesse de déformation et de la vitesse de réticulation du polyuréthane. La dépendance à la vitesse de déformation et au taux d'avancement de la réaction est raisonnablement bien modélisée par une loi empirique et dont le comportement est en parfait d'accord avec l'étude cinétique.

La deuxième partie des travaux a consisté à compléter le code SPH développé par notre équipe en intégrant de nouveaux paramètres physiques. De nouveaux modèles ont été ajoutées au solveur SPH afin de prendre en compte les effets de viscosité et les effets de tension superficielle. Ces schémas additifs ont été implémentés pour chaque formulation et testés sur des cas de test spécifiques pour validation.

Le modèle de tension de surface développé en 2 et 3D, basé sur des algorithmes simples et efficaces, permet de traquer explicitement l'interface air-polymère tant en mode stationnaire qu'en mode dynamique d'une part et d'autre part il permet tracer les courbes/surfaces d'interface avec des techniques d'interpolation facile à implémenter et moins couteux en temps de calcul. Plusieurs cas tests ont été effectués pour valider chaque étape du modèle de tension de surface.

Pour tenir compte du caractère non-newtonien du mélange réactionnel, une loi de puissance a été intégrée au code de calcul. Un test de rupture de barrage est utilisé pour valider la simulation de l'écoulement d'un fluide non-newtonien lors du rotomoulage.

L'intégration des nouveaux paramètres physiques dans le solveur SPH, a permis de remédier aux problèmes perturbant le processus d'adhésion observés dans le code initial.

Au moment de dresser le bilan de ces travaux, on peut donc dire que l'objectif initial d'intégrer de nouveaux paramètres physiques au code SPH dédié au rotomoulage est globalement atteint. Toutefois, le travail réalisé est loin d'être exhaustif sur le sujet et d'autres améliorations mériteraient d'y être apportées afin de tenir compte des différents paramètres influant sur la fabrication des pièces par ce type de procédé. Nous allons suggérer quelques pistes de travail :

Au point de vue numérique, plusieurs axes peuvent être envisagés. Tout d'abord, il paraît nécessaire de passer de la simulation de l'écoulement du fluide non-newtonien de 2 à 3D afin d'améliorer la qualité de nos simulations et d'approcher davantage des conditions réelles de la mise en œuvre.

L'intégration des effets exothermiques de la réaction de réticulation pourrait être considérée. Pour ce faire, la prise en compte de la chaleur de réticulation consiste à trouver une variante SPH qui tienne compte de terme source pour pouvoir intégrer dans nos calculs la chaleur de la réaction.

Le temps de calcul est important donc il est nécessaire d'augmenter la vitesse de calcul en utilisant le processeur graphique (GPU). La parallélisation du code va nous permettre de traiter des millions de particules et ainsi d'effectuer des simulations plus réalistes en un temps optimal.

On peut envisager d'utiliser ce code de simulation pour modéliser d'autres procédés de plasturgie et notamment les procédés réactifs.

Concernant le volet physico-chimique, il est important de comprendre comment le réseau thermodurcissable se forme en s'appuyant sur des modèles stochastiques. Egaleme nt, il est important d'étudier d'autres systèmes réactifs pour tester les performances de code actuel. En mécanique des fluides numériques, tout travail de simulation numérique nécessite une validation expérimentale. Au cours de cette thèse, un dispositif expérimental pour visualiser les écoulements a été conçu. Toutefois, il fonctionne uniquement à température ambiante, ce qui compromet la validation du modèle d'adhésion artificiel.

Références bibliographiques

- [1] **Crawford RJ, Throne JL** (2002) Rotational Molding Technology, 2002. William Andrew Publishing, New York.
- [2] **Beall GL** (1998) Rotational molding: Design, materials, tooling, and processing. Hanser, Cincinnati.
- [3] **Tcharkhtchi A** (2004) Rotomoulage de pièces en matière thermoplastique. Techniques de l'ingénieur Plastiques et composites:AM3706. 3701-AM3715
- [4] **Pop-Iliev R, Liu F, Liu G, Park CB** (2003) Rotational foam molding of polypropylene with control of melt strength. *Advances in Polymer Technology* 22 (4):280-296
- [5] **Liu G, Park CB, Lefas JA** (1998) Production of low-density LLDPE foams in rotational molding. *Polymer Engineering & Science* 38 (12):1997-2009.
- [6] **Bush SF, Ademosu OK** (2005) Low-density rotomoulded polymer foams. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 263 (1-3):370-378.
- [7] **Casavola C, Moramarco V, Pappalettere C** (2014) Impact response of polyethylene sandwich panel obtained by rotational moulding. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* 37 (12):1377-1385.
- [8] **Yan W, Lin RJT, Bhattacharyya D** (2006) Particulate reinforced rotationally moulded polyethylene composites-Mixing methods and mechanical properties. *Composites science and technology* 66 (13):2080-2088.
- [9] **Salomi A, Greco A, Feline F, Manni O, Maffezzoli A** (2007) A preliminary study on bladder-assisted rotomolding of thermoplastic polymer composites. *Advances in Polymer Technology* 26 (1):21-32.
- [10] **López-Bañuelos RH, Moscoso FJ, Ortega-Gudiño P, Mendizabal E, Rodrigue D, González-Núñez R** (2012) Rotational molding of polyethylene composites based on agave fibers. *Polymer Engineering & Science* 52 (12):2489-2497.
- [11] **Ortega Z, Monzón MD, Benítez AN, Kearns M, McCourt M, Hornsby PR** (2013) Banana and Abaca Fiber-Reinforced Plastic Composites Obtained by Rotational Molding Process. *Materials and Manufacturing Processes* 28 (8):879-883.
- [12] site internet de l'AFR. <http://www.rotomoulage.org>.
- [13] **Planes E, Duchet J, Maazouz A, Gerard J-F** (2008) Characterization of new formulations for the rotational molding based on ethylene-propylene copolymer/graphite nanocomposites. *Polymer Engineering & Science* 48 (4):723-731.
- [14] **Calo E, Massaro C, Terzi R, Cancellara A, Pesce E, Re M, Greco A, Maffezzoli A, Gonzalez-Chi PI, Salomi A** (2012) Rotational molding of polyamide-6 nanocomposites with improved flame retardancy. *International Polymer Processing* 27 (3):370-377
- [15] **Yan W, Lin RJT, Bhattacharyya D, Bickerton S** Rotational moulding of particulate reinforced polymeric shell structures. In: *Materials Science Forum*, 2003. Trans Tech Publ, pp 235-238.
- [16] **Rabinovitz E, Rigbi Z** (1985) Rotational reaction molding of polyurethane. *Plastics and rubber processing and applications* 5 (4):365-368.
- [17] **Viale J, Nony F, Mazabraud P, Gérard JF, Tcharkhtchi A, Doulin G** (2008) Rotational Moulding of Thermosets: Understanding of a Reactive Forming Process. *International Journal of Material Forming* 1 (1):803-806.
- [18] **Corrigan N, Harkin-Jones E, Brown E, Coates PD, Crawford RJ** (2004) Development of reactive rotational moulding process. *Plastics, rubber and composites* 33 (1):37-42.
- [19] **Harkin-Jones E, Crawford RJ** (1996) Mechanical properties of rotationally molded nyrim. *Polymer Engineering & Science* 36 (5):615-625.

- [20] **Barhoumi N, Lamnawar K, Maazouz A, Jaziri M, Abdelhedi R** (2008) Reactive rotational molding process of PP/PA6 bilayer systems: experimental investigations. *International Journal of Material Forming* 1 (1):671-674.
- [21] **Barhoumi N, Maazouz A, Jaziri M, Abdelhedi R** (2013) Polyamide from lactams by reactive rotational molding via anionic ring-opening polymerization: Optimization of processing parameters. *Express Polym Lett* 7 (1):76-87.
- [22] **Crawford RJ** (1994) Causes and cures of problems during rotomoulding. *J Rotation* 3:10-14.
- [23] **Lecocq E** (2012) Caractérisation et mise en oeuvre de systèmes réactifs polyamide et polyépoxyde formulés pour le rotomoulage de liners de stockage hyperbare. INSA de Lyon.
- [24] **Mounif E, Bellenger V, Mazabraud P, Nony F, Tcharkhtchi A** (2010) Chemorheological study of DGEBA/IPD system for reactive rotational molding (RRM). *Journal of Applied Polymer Science* 116 (2):969-976.
- [25] **Mounif E, Liang GG, Cook WD, Bellenger V, Tcharkhtchi A** (2009) Poly(methyl methacrylate)-modified epoxy/amine system for reactive rotational moulding: crosslinking kinetics and rheological properties. *Polymer International* 58 (8):954-961.
- [26] **Mounif E, Bellenger V, Tcharkhtchi A** (2006) Diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) du système réactif thermodurcissable (DGEBA-DETDA). *Domaine de rotomoulabilité. Matériaux & Techniques* 94 (5):345-354
- [27] **Viale J** (2009) Etude chemiorhéologique de systèmes thermodurcissables dédiée à la compréhension du procédé de rotomoulage réactif INSA Lyon.
- [28] **Rashmi BJ, Rusu D, Prashantha K, Lacrampe MF, Krawczak P** (2013) Development of bio-based thermoplastic polyurethanes formulations using corn-derived chain extender for reactive rotational molding. *Express Polymer Letters* 7 (10).
- [29] **Rashmi BJ, Rusu D, Prashantha K, Lacrampe MF, Krawczak P** (2013) Development of water-blown bio-based thermoplastic polyurethane foams using bio-derived chain extender. *Journal of Applied Polymer Science* 128 (1):292-303.
- [30] **Mounif E** (2008) Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif: étude de la rhéocinétique et simulation numérique de l'écoulement. Arts et Métiers ParisTech, Thèse de doctorat.
- [31] **Throne JL, Gianchandani J** (1980) Reactive rotational molding. *Polymer Engineering & Science* 20 (13):899-919.
- [32] **Johnson RE** (1988) Steady-state coating flows inside a rotating horizontal cylinder. *Journal of Fluid Mechanics* 190:321-342.
- [33] **Constable GS, Lesser AJ, Coughlin EB** (2003) Ultrasonic spectroscopic evaluation of the ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 41 (12):1323-1333
- [34] **Barnes SE, Brown EC, Corrigan N, Coates PD, Harkin-Jones E, Edwards HGM** (2005) Raman spectroscopic studies of the cure of dicyclopentadiene (DCPD). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61 (13):2946-2952.
- [35] **Bernhardt EC** (1959) Processing of thermoplastic materials. Reinhold, New York.
- [36] **Huebner KH, Dewhurst DL, Smith DE, Byrom TG** (2008) The finite element method for engineers. John Wiley & Sons,
- [37] **Mitsoulis E, Malamataris NA** The free (open) boundary condition (FBC) in viscoelastic flow simulations. *International Journal of Material Forming* 6 (1):49-63.

- [38]**Tanner RI, Nickell RE, Bilger RW** (1975) Finite element methods for the solution of some incompressible non-newtonian fluid mechanics problems with free surfaces. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 6 (2):155-174.
- [39]**Crochet MJ, Davies AR, Walters K** (1984) Numerical simulation of non-Newtonian flow. Elsevier, Amsterdam.
- [40]**Crochet MJ, Walters K** (1983) Numerical methods in non-Newtonian fluid mechanics. *Annual Review of Fluid Mechanics* 15 (1):241-260.
- [41]**Keunings R** (1986) On the high Weissenberg number problem. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 20 (0):209-226.
- [42]**Marchal JM, Crochet MJ** (1987) A new mixed finite element for calculating viscoelastic flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 26 (1):77-114.
- [43]**Nugent PJ, Crawford RJ, Xu L** (1992) Computer prediction of cycle times during rotational molding of plastics. *Advances in Polymer Technology* 11 (3):181-191.
- [44]**Attaran MT, Wright EJ, Crawford RJ** (1998) Computer Modelling of the Rotational Moulding Process. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 17 (14):1307-1318.
- [45]**Fomin S** (2006) Three regimes of non-Newtonian rimming flow. *Journal of fluids engineering* 128 (1):107-112.
- [46]**Castro JM, Macosko CW** (1982) Studies of mold filling and curing in the reaction injection molding process. *AIChE Journal* 28 (2):250-260.
- [47]**Yvonnet J** (2004) Nouvelles approches sans maillage basées sur la méthode des éléments naturels pour la simulation numérique des procédés de mise en forme. Arts et Métiers ParisTech,
- [48]**Monaghan JJ** (2012) Smoothed particle hydrodynamics and its diverse applications. *Annual Review of Fluid Mechanics* 44:323-346.
- [49]**Fan XJ, Tanner RI, Zheng R** (2010) Smoothed particle hydrodynamics simulation of non-Newtonian moulding flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 165 (5):219-226.
- [50]**Prakash M, Cleary P, Grandfield J** (2009) Modelling of metal flow and oxidation during furnace emptying using smoothed particle hydrodynamics. *Journal of Materials Processing Technology* 209 (7):3396-3407.
- [51]**Tcharkhatchi A, Khelladi S, Rey R** (2004) Flow of liquid reactive polymers during rotational molding. Rotation,
- [52]**Riviere S** (2012) Optimisation et simulation du rotomoulage réactif. Arts et Métiers ParisTech, Thèse de doctorat.
- [53]**Riviere S, Khelladi S, Farzaneh S, Bakir F, Tcharkhtchi A** (2013) Simulation of polymer flow using smoothed particle hydrodynamics method. *Polymer Engineering & Science* 53 (12):2509-2518.
- [54]**Hirt CW, Nichols BD** (1981) Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries. *Journal of Computational Physics* 39 (1):201-225.
- [55]**Ammar A** (2001) Modélisation numérique de la cristallisation induite par l'écoulement d'un thermoplastique. Application à l'injection. thèse de doctorat, ENS CACHAN.
- [56]**Mounif E, Bellenger V, Ammar A, Ata R, Mazabraud P, Tcharkhtchi A** (2008) Simulation de l'écoulement au cours du procédé de rotomoulage par la méthode Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH). *Mater Tech* 96 (6):263-268.
- [57]**Engels HW, Pirkel H-G, Albers R, Albach RW, Krause J, Hoffmann A, Casselmann H, Dormish J** (2013) Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angewandte Chemie International Edition* 52 (36):9422-9441.

- [58]**Bayer O, Siefken W, Rinke H, Orthner L, Schild H** (1937) A process for the production of polyurethanes and polyureas. German Patent DRP 728981
- [59]Plastics Europe Market Research Group (PEMRG)/Consulting Marketing & Industrieberatung GmbH, World Plastics Production 1950 – 2011
- [60]**Narayan R, Chattopadhyay DK, Sreedhar B, Raju KVS, Mallikarjuna NN, Aminabhavi TM** (2006) Synthesis and characterization of crosslinked polyurethane dispersions based on hydroxylated polyesters. *Journal of Applied Polymer Science* 99 (1):368-380.
- [61]**Camberlin Y, Pascault JP, Letoffe JM, Claudy P** (1982) Synthesis and DSC study of model hard segments from diphenyl methane diisocyanate and butane diol. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 20 (2):383-392.
- [62]**Yang WP, Macosko CW, Wellinghoff ST** (1986) Thermal degradation of urethanes based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol (MDI/BDO). *Polymer* 27 (8):1235-1240.
- [63]**Arshady R, George MH** (1990) The allophanate link in polyurethane synthesis. *Polymer communications* 31 (12):448-450.
- [64]**Lambour S, Mechin F, Pascault J-P** (2002) A new process for crosslinking thermoplastic polyurethanes using rubber industry techniques. *Polymer Engineering & Science* 42 (1):68-77.
- [65]**Dassin S, Dumon M, Mechin F, Pascault J-p** (2002) Thermoplastic polyurethanes (TPUs) with grafted organosilane moieties: A new way of improving thermomechanical behavior. *Polymer Engineering & Science* 42 (8):1724-1739.
- [66]**Lapprand A, Boisson F, Delolme F, Méchin F, Pascault JP** (2005) Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation. *Polymer Degradation and Stability* 90 (2):363-373.
- [67]**Nabeth B, Corniglion I, Pascault JP** (1996) Influence of the composition on the glass transition temperature of polyurethane and polyurethane acrylate networks. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 34 (3):401-417.
- [68]**Nasar AS, Jikei M, Kakimoto M-a** (2003) Synthesis and properties of polyurethane elastomers crosslinked with amine-terminated AB2-type hyperbranched polyamides. *European Polymer Journal* 39 (6):1201-1208.
- [69]**Czech P, Okrasa L, Méchin F, Boiteux G, Ulanski J** (2006) Investigation of the polyurethane chain length influence on the molecular dynamics in networks crosslinked by hyperbranched polyester. *Polymer* 47 (20):7207-7215.
- [70]**Lenz RW** (1967) Organic chemistry of synthetic high polymers, Interscience, New York.
- [71]**Sasaki N, Yokoyama T, Tanaka T** (1973) Properties of isocyanurate-type crosslinked polyurethanes. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 11 (8):1765-1779.
- [72]**Britain JW, Gemeinhardt PG** (1960) Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction. *Journal of Applied Polymer Science* 4 (11):207-211.
- [73]**Hepburn C** (1992) Polyurethane elastomers. Elsevier Applied Science London.
- [74]**Dzierża W** (1978) Mechanical properties of crosslinked polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science* 22 (5):1331-1342.
- [75]**Durrieu V** (2002) Synthèse et caractérisation de dispersions aqueuses de polyuréthane. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG,
- [76]**Chattopadhyay DK, Prasad PSR, Sreedhar B, Raju K** (2005) The phase mixing of moisture cured polyurethane-urea during cure. *Progress in organic coatings* 54 (4):296-304.

- [77]**Farzaneh S, Riviere S, Tcharkhtchi A** (2012) Rheokinetic of polyurethane crosslinking time-temperature-transformation diagram for rotational molding. *Journal of Applied Polymer Science* 125 (2):1559-1566
- [78]**Ghafari ME, Pham QT** (1985) Polybutadiène hydroxytélchélique, 7. Cinétique de polycondensation en solution et en masse du polybutadiène hydroxytélchélique avec le méthylène-4,4' di(isocyanate de phényle) en l'absence de catalyseur. Etude par ¹H NMR et ¹³C NMR. *Die Makromolekulare Chemie* 186 (3):527-548.
- [79]**Kresta JIE, Hsieh KH** (1978) The co-catalytic effect of carbamate groups in cyclotrimerization of isocyanates. *Die Makromolekulare Chemie* 179 (11):2779-2782.
- [80]**Georjon O, Galy J, Pascault J-P** (1993) Isothermal curing of an uncatalyzed dicyanate ester monomer: Kinetics and modeling. *Journal of Applied Polymer Science* 49 (8):1441-1452.
- [81]**Sato M** (1960) The rates of reaction of 1-alkenyl isocyanates with methanol. *Journal of the American Chemical Society* 82 (15):3893-3897.
- [82]**Mittemeijer EJ** (1992) Analysis of the kinetics of phase transformations. *Journal of Materials science* 27 (15):3977-3987.
- [83]**Ozawa T** (1970) Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2 (3):301-324.
- [84]**Ozawa T** (1992) Estimation of activation energy by isoconversion methods. *Thermochimica Acta* 203 (0):159-165.
- [85]**Kissinger HE** (1956) Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 57 (4):217-221.
- [86]**AKAHIRA T, SUNOSE T** (1969) Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes, 1969, Paper n°246, 1969 Research Report // Chiba Institute of Technology Sci. Technol. 1971, vol. 16, p. 22-31 (1969).
- [87]**Sbirrazzuoli N, Girault Y, Elégant L** (1997) Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3-Peak maximum evolution methods and isoconversional methods. *Thermochimica Acta* 293 (1-2):25-37.
- [88]**Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N** (2006) Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromolecular Rapid Communications* 27 (18):1515-1532.
- [89]**Kamal MR, Sourour S** (1973) Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering & Science* 13 (1):59-64.
- [90]**Maazouz A, Dupuy J, Seytre G** (2000) Polyurethane and unsaturated polyester hybrid networks: Chemorheological and dielectric study for the resin transfer molding process (RTM). *Polymer Engineering & Science* 40 (3):690-701.
- [91]**Kenny JM** (1994) Determination of autocatalytic kinetic model parameters describing thermoset cure. *Journal of Applied Polymer Science* 51 (4):761-764.
- [92]**D'Arlas BF, Rueda L, Stefani PM, De la Caba K, Mondragon I, Eceiza A** (2007) Kinetic and thermodynamic studies of the formation of a polyurethane based on 1, 6-hexamethylene diisocyanate and poly (carbonate-co-ester) diol. *Thermochimica Acta* 459 (1):94-103.
- [93]**Dimier Fo, Sbirrazzuoli N, Vergnes B, Vincent M** (2004) Curing kinetics and chemorheological analysis of polyurethane formation. *Polymer Engineering & Science* 44 (3):518-527
- [94]**Cheng SZD** (2002) *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to Polymers and Plastics*, vol 3. Elsevier.

- [95]**Emery JR, Durand D, Tabellout M, Pethrick RA** (1987) Ultrasonic studies of polyurethane network formation. *Polymer* 28 (9):1435-1439.
- [96]**Winter HH** (1987) Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the G' – G'' crossover? *Polymer Engineering & Science* 27 (22):1698-1702.
- [97]**Halley PJ, Mackay ME, George GA** (1994) Determining the gel point of an epoxy resin by various rheological methods. *High Performance Polymers* 6 (4):405-414
- [98]**Miller DR, Macosko CW** (1976) A new derivation of postgel properties of network polymers. *Rubber Chemistry and Technology* 49 (5):1219-1231.
- [99]**Pascault JP, Williams RJJ** (1990) Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 28 (1):85-95.
- [100]**Enns JB, Gillham JK** (1983) Time–temperature–transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets. *Journal of Applied Polymer Science* 28 (8):2567-2591.
- [101]**Simon SL, Gillham JK** (1993) Cure kinetics of a thermosetting liquid dicyanate ester monomer/high-Tg polycyanurate material. *Journal of Applied Polymer Science* 47 (3):461-485.
- [102]**DeMeuse MT, Gillham JK, Parodi F** (1997) Evolution of properties of an isocyanate/epoxy thermosetting system during cure: Continuous heating (CHT) and isothermal time–temperature–transformation (TTT) cure diagrams. *Journal of Applied Polymer Science* 64 (1):15-25.
- [103]**Ryan ME** (1984) Rheological and heat-transfer considerations for the processing of reactive systems. *Polymer Engineering & Science* 24 (9):698-706.
- [104]**Castro JM, Macosko CW** (1980) Kinetics and rheology of typical polyurethane reaction injection molding systems. *SPE Tech Pap* 26:434-438.
- [105] **Halley PJ, Mackay ME** (1996) Chemorheology of thermosets—an overview. *Polymer Engineering & Science* 36 (5):593-609.
- [106]**Tajima YA, Crozier D** (1983) Thermokinetic modeling of an epoxy resin I. Chemoviscosity. *Polymer Engineering & Science* 23 (4):186-190.
- [107]**Williams ML, Landel RF, Ferry JD** (1955) The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society* 77 (14):3701-3707.
- [108]**Wang Q, He T, Xia P, Chen T, Huang B** (1997) Cure processing modeling and cure cycle simulation of epoxy-terminated poly(phenylene ether ketone). II. Chemorheological modeling. *Journal of Applied Polymer Science* 66 (4):799-808.
- [109]**Mijovic J, Lee CH** (1989) Modeling of chemorheology of thermoset cure by modified WLF equation. *Journal of Applied Polymer Science* 37 (4):889-900.
- [110]**Valles EM, Macosko CW** (1976) The effect of network structure in the equation of rubber elasticity. *Rubber Chemistry and Technology* 49 (5):1232-1237.
- [111]**Lipshitz SD, Macosko CW** (1977) Kinetics and energetics of a fast polyurethane cure. *Journal of Applied Polymer Science* 21 (8):2029-2039.
- [112]**Castro JM, Macosko CW** (1980) Kinetics and rheology of typical polyurethane reaction injection molding systems. *SPE Tech Pap* 26:434-438.
- [113]**Malkin AY, Kulichikhin SG** (1991) Rheokinetics of curing. In: *Polymer Compositions Stabilizers/Curing*, vol 101. *Advances in Polymer Science*. Springer Berlin Heidelberg, pp 217-257.

- [114]**Krol P, Atamanczuk B, Pielichowski J** (1992) Kinetic study of the polycondensation of diisocyanates with polyols. *Journal of Applied Polymer Science* 46 (12):2139-2146.
- [115]**Baker JW, Holdsworth JB** (1947) 135. The mechanism of aromatic side-chain reactions with special reference to the polar effects of substituents. Part XIII. Kinetic examination of the reaction of aryl isocyanates with methyl alcohol. *J Chem Soc*:713-726.
- [116]**Baker JW, Davies MM, Gaunt J** (1949) 5. The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines. Part IV. The evidence of infra-red absorption spectra regarding alcohol-amine association in the base-catalysed reaction of phenyl isocyanate with alcohols. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*:24-27
- [117]**Eceiza A, Zabala J, Egiburu JL, Corcuera MA, Mondragon I, Pascual JP** (1999) Reaction kinetics of tolyl isocyanate with polyhexamethylene-pentamethylene carbonate diol. *European Polymer Journal* 35 (11):1949-1958.
- [118]**Król P** (2007) Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science* 52 (6):915-1015.
- [119]**Gray JP, Monaghan JJ, Swift RP** (2001) SPH elastic dynamics. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 190 (49-50):6641-6662.
- [120]**Cleary P, Ha J, Alguine V, Nguyen T** (2002) Flow modelling in casting processes. *Applied Mathematical Modelling* 26 (2):171-190.
- [121]**Prakash M, Cleary P, Grandfield J** (2009) Modelling of metal flow and oxidation during furnace emptying using smoothed particle hydrodynamics. *Journal of Materials Processing Technology* 209 (7):3396-3407.
- [122]**Fan XJ, Tanner RI, Zheng R**(2010) Smoothed particle hydrodynamics simulation of non-Newtonian moulding flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 165 (5-6):219-226.
- [123]**Harrison S, Cleary P** (2014) Towards modelling of fluid flow and food breakage by the teeth in the oral cavity using smoothed particle hydrodynamics (SPH). *European Food Research and Technology* 238 (2):185-215.
- [124]**Tartakovsky AM, Trask N, Pan K, Jones B, Pan W, Williams JR**(2015) Smoothed particle hydrodynamics and its applications for multiphase flow and reactive transport in porous media. *Computational Geosciences*:1-28.
- [125]**Liu G-R, Liu MB** (2003) Smoothed particle hydrodynamics: a meshfree particle method. *World Scientific, Singapore*.
- [126]**Monaghan JJ, Gingold RA** (1983) Shock simulation by the particle method SPH. *Journal of Computational Physics* 52 (2):374-389.
- [127]**Monaghan JJ** (1994) Simulating free surface flows with SPH. *Journal of Computational Physics* 110 (2):399-406.
- [128]**Cleary PW** (1998) Modelling confined multi-material heat and mass flows using SPH. *Applied Mathematical Modelling* 22 (12):981-993.
- [129]**Morris JP, Fox PJ, Zhu Y** (1997) Modeling low Reynolds number incompressible flows using SPH. *Journal of Computational Physics* 136 (1):214-226.
- [130]**Batchelor GK** (2000) An introduction to fluid dynamics. Cambridge university press.
- [131]**Monaghan JJ** (2006) Smoothed particle hydrodynamic simulations of shear flow. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 365 (1):199-213
- [132]**Hernquist L, Katz N** (1989) TREESPH-A unification of SPH with the hierarchical tree method. *The Astrophysical Journal Supplement Series* 70:419-446.

- [133]**Simpson JC** (1995) Numerical techniques for three-dimensional smoothed particle hydrodynamics simulations: applications to accretion disks. *The Astrophysical Journal* 448:822.
- [134]**Takeda H, Miyama SM, Sekiya M** (1994) Numerical simulation of viscous flow by smoothed particle hydrodynamics. *Progress of Theoretical Physics* 92 (5):939-960
- [135]**Colagrossi A** (2005) A meshless Lagrangian method for free-surface and interface flows with fragmentation. thèse de doctorat, Università di Roma La Sapienza
- [136]**Tartakovsky AM, Meakin P, Scheibe TD, West RME** (2007) Simulations of reactive transport and precipitation with smoothed particle hydrodynamics. *Journal of Computational Physics* 222 (2):654-672
- [137]**Ata R, Soulaïmani A** (2005) A stabilized SPH method for inviscid shallow water flows. *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 47 (2):139-159.
- [138]**Monaghan JJ** (1992) Smoothed particle hydrodynamics. *Annual review of astronomy and astrophysics* 30:543-574
- [139]**Chapman B, Jost G, Van Der Pas R** (2008) Using OpenMP: portable shared memory parallel programming, vol 10. MIT press.
- [140]**Kac M, Uhlenbeck GE, Hemmer PC** (1963) On the van der Waals Theory of the Vapor-Liquid Equilibrium. I. Discussion of a One-Dimensional Model. *Journal of Mathematical Physics* 4 (2):216-228.
- [141]**Nugent S, Posch HA** (2000) Liquid drops and surface tension with smoothed particle applied mechanics. *Physical Review E* 62 (4):4968.
- [142]**Melean Y, Sigalotti LDG, Hasmy A** (2004) On the SPH tensile instability in forming viscous liquid drops. *Computer Physics Communications* 157 (3):191-200.
- [143]**Melean Y, Sigalotti LDG** (2005) Coalescence of colliding van der Waals liquid drops. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48 (19-20):4041-4061.
- [144]**López H, Sigalotti LDG** (2006) Oscillation of viscous drops with smoothed particle hydrodynamics. *Physical Review E* 73 (5):051201.
- [145]**Colagrossi A, Landrini M** (2003) Numerical simulation of interfacial flows by smoothed particle hydrodynamics. *Journal of Computational Physics* 191 (2):448-475.
- [146]**Tartakovsky A, Meakin P** (2005) Modeling of surface tension and contact angles with smoothed particle hydrodynamics. *Physical Review E* 72 (2):026301.
- [147]**Tartakovsky AM, Meakin P** (2005) A smoothed particle hydrodynamics model for miscible flow in three-dimensional fractures and the two-dimensional Rayleigh-Taylor instability. *Journal of Computational Physics* 207 (2):610-624.
- [148]**Brackbill JU, Kothe DB, Zemach C** (1992) A continuum method for modeling surface tension. *Journal of Computational Physics* 100 (2):335-354.
- [149]**Perigaud G, Saurel R** (2005) A compressible flow model with capillary effects. *Journal of Computational Physics* 209 (1):139-178.
- [150]**Francois MM, Cummins SJ, Dendy ED, Kothe DB, Sicilian JM, Williams MW** (2006) A balanced-force algorithm for continuous and sharp interfacial surface tension models within a volume tracking framework. *Journal of Computational Physics* 213 (1):141-173.
- [151]**Bonometti T, Magnaudet J** (2007) An interface-capturing method for incompressible two-phase flows. Validation and application to bubble dynamics. *International Journal of Multiphase Flow* 33 (2):109-133.
- [152]**Morris JP** (2000) Simulating surface tension with smoothed particle hydrodynamics. *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 33 (3):333-353.

- [153]**Aly AM** (2012) An Improved Incompressible Smoothed Particle Hydrodynamics to Simulate Fluid-Soil-Structure Interactions. Ph. D. thesis, Kyushu University, Japan.
- [154]**Hu XY, Adams NA** (2006) A multi-phase SPH method for macroscopic and mesoscopic flows. *Journal of Computational Physics* 213 (2):844-861.
- [155]**Hu XY, Adams NA** (2007) An incompressible multi-phase SPH method. *Journal of Computational Physics* 227 (1):264-278.
- [156]**Hu XY, Adams NA** (2009) A constant-density approach for incompressible multi-phase SPH. *Journal of Computational Physics* 228 (6):2082-2091.
- [157]**Adami S, Hu XY, Adams NA A** (2010) conservative SPH method for surfactant dynamics. *Journal of Computational Physics* 229 (5):1909-1926.
- [158] **Zhang M** (2010) Simulation of surface tension in 2D and 3D with smoothed particle hydrodynamics method. *Journal of Computational Physics* 229 (19):7238-7259
- [159]**Zhang M, Zhang S, Zhang H, Zheng L** (2012) Simulation of surface-tension-driven interfacial flow with smoothed particle hydrodynamics method. *Computers & Fluids* 59 (0):61-71.
- [160]**Dilts GA** (2000) Moving least-squares particle hydrodynamics II: conservation and boundaries. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 48 (10):1503-1524
- [161]**Haque A, Dilts GA** (2007) Three-dimensional boundary detection for particle methods. *Journal of Computational Physics* 226 (2):1710-1730
- [162]**Marrone S, Colagrossi A, Le Touzé D, Graziani G** (2010) Fast free-surface detection and level-set function definition in SPH solvers. *Journal of Computational Physics* 229 (10):3652-3663.
- [163]**Marrone S** (2012) Enhanced SPH modeling of free-surface flows with large deformations. Thèse de Doctorat, Università di Roma "Sapienza", ITALIE.
- [164]**Randles PW, Libersky LD** (1996) Smoothed particle hydrodynamics: some recent improvements and applications. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 139 (1):375-408
- [165]**Doring M** (2005) Développement d'une méthode SPH pour les applications à surface libre en hydrodynamique. Thèse de doctorat, Nantes,
- [166]**Barecasco A, Terissa H, Naa CF** (2013) Simple free-surface detection in two and three-dimensional SPH solver. arXiv preprint arXiv:13094290.
- [167]**Terissa H, Barecasco A, Naa CF** (2013) Three-Dimensional Smoothed Particle Hydrodynamics Simulation for Liquid Droplet with Surface Tension. arXiv preprint arXiv:13093868.
- [168]**Hamidi A, Khelladi S, illoul A, Shirinbayan M, Bakir F, Tcharkhtchi A** (2015) Modelling surface tension with smoothed particle hydrodynamics in reactive rotational moulding. *Computers and fluids*: 118(0): 191-203.
- [169]**Thom A** (1955) A Statistical Examination of the Megalithic Sites in Britain. *Journal of the Royal Statistical Society Series A (General)* 118 (3):275-295.
- [170]**Kasa I** (1976) A circle fitting procedure and its error analysis. *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on IM-25* (1):8-14.
- [171] **Zelniker EE, Clarkson IVL** (2006) A statistical analysis of the Delogne-Kása method for fitting circles. *Digital Signal Processing* 16 (5):498-522.
- [172]**Gander W, Golub G, Strebel R** (1994) Least-squares fitting of circles and ellipses. *BIT Numerical Mathematics* 34 (4):558-578.

- [173]**Roa MA, Argus MJ, Leidner D, Borst C, Hirzinger G** (2012) Power grasp planning for anthropomorphic robot hands. In: Robotics and Automation (ICRA), 2012 I.E. Int Conf 14–18: 63–569
- [174]**Pueschel P, Newnham G, Rock G, Udelhoven T, Werner W, Hill J** (2013) The influence of scan mode and circle fitting on tree stem detection, stem diameter and volume extraction from terrestrial laser scans. *ISPRS J Photogramm Remote Sens* 77(5):44–56
- [175]**Umbach D, Jones KN** (2003) A few methods for fitting circles to data. *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on* 52 (6):1881-1885.
- [176]**Ahn SJ, Rauh W, Warnecke H-Jr** (2001) Least-squares orthogonal distances fitting of circle, sphere, ellipse, hyperbola, and parabola. *Pattern Recognition* 34 (12):2283-2303.
- [177]**Asgarpour M** (2010) Analyse et modélisation de la coalescence et de la densification des grains de polymère lors du procédé de rotomoulage. Thèse de doctorat, Arts et Métiers ParisTech.
- [178]**Martin JC, Moyce WJ** (1952) Part IV. An Experimental Study of the Collapse of Liquid Columns on a Rigid Horizontal Plane, vol 244.
- [179]**Ellero M, Kröger M, Hess S** (2002) Viscoelastic flows studied by smoothed particle dynamics. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 105 (1):35-51.
- [180]**Shao S, Lo EYM** (2003) Incompressible SPH method for simulating Newtonian and non-Newtonian flows with a free surface. *Advances in Water Resources* 26 (7):787-800.
- [181]**Hosseini SM, Manzari MT, Hannani SK** (2007) A fully explicit three-step SPH algorithm for simulation of non-Newtonian fluid flow. *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow* 17 (7):715-735.
- [182]**Xenakis AM, Lind SJ, Stansby PK, Rogers BD** (2015) An incompressible SPH scheme with improved pressure predictions for free-surface generalised Newtonian flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 218:1-15.
- [183]**Vola D, Babik F, Latché JC** (2004) On a numerical strategy to compute gravity currents of non-Newtonian fluids. *Journal of Computational Physics* 201 (2):397-420.
- [184]**Komatina D, Jovanovic M** (1997) Experimental study of steady and unsteady free surface flows with water-clay mixtures *Journal of Hydraulical Results* 35(5):579-90.
- [185]**Longshaw SM, Rogers BD** (2015) Automotive fuel cell sloshing under temporally and spatially varying high acceleration using GPU-based Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH). *Advances in Engineering Software* 83 (0):31-44.

MODELISATION ET SIMULATION DU ROTOMOULAGE REACTIF DU POLYURETHANE

RESUME : Le procédé du rotomoulage réactif est une technologie de fabrication de pièces creuses de taille et géométrie très variés. Une compréhension et une modélisation des phénomènes physiques qui interviennent dans les différentes étapes de la fabrication apportent une contribution importante à la maîtrise de ce procédé. Les travaux abordés dans cette thèse se situent dans le cadre d'un programme plus général visant le contrôle et le pilotage du rotomoulage réactif.

Tout d'abord, une caractérisation et modélisation de la cinétique du polyuréthane thermodurcissable en mode dynamique est réalisée suivie par des mesures rhéologiques afin d'établir des lois rhéocinétique ainsi que des lois du comportement viscoélastiques du système réactionnel. Ces lois de comportement sont établies conformément aux conditions réelles de la mise en œuvre du matériau.

Ensuite, nous simulons le procédé du rotomoulage en utilisant un code de calcul basé sur la méthode « Smoothed Particle Hydrodynamics » (SPH), développé par notre équipe, en implémentant des nouveaux paramètres physiques: le caractère non-newtonien du mélange réactionnel et les effets de tension superficielle.

Le modèle de tension de surface en 2 et 3D développé dans cette thèse permet la détection explicite de l'interface séparant le fluide réactif de l'air. Puis, nous utilisons l'interpolation lagrangienne ou la régression circulaire pour construire la courbe d'interface en 2D et la surface d'interface en 3D sera reconstruite via la régression sphérique. Quant à la modélisation de l'écoulement du fluide non-newtonien, une loi de puissance décrivant l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement a été intégrée dans le solveur pour décrire le caractère non-newtonien du mélange réactionnel durant sa mise en œuvre. Ces paramètres physiques implémentés dans le code ont été validés par une série de cas de tests en 2 et 3D.

L'intégration des effets de tension de surface et la prise en compte du caractère non-newtonien du fluide réactif nous ont permis de mieux présenter la mouillabilité de la surface interne du moule et l'étalement des différentes couches du polymères.

Mots clés : rotomoulage réactif, polyuréthane thermodurcissable, rhéocinétique, Smoothed Particle Hydrodynamics, tension de surface, fluide non-newtonien, simulation.

MODELLING AND SIMULATION OF REACTIVE ROTATIONAL MOLDING OF POLYURETHANE

ABSTRACT: Reactive Rotational molding (RRM) is a process for manufacturing hollow plastic products with no weld lines, in virtually any shape, size, color and configuration, using biaxial rotation and high temperature. Understanding and modelling of physical phenomena provide a great contribution for process control that is the purpose of a more general program.

Firstly, a characterization and the kinetic modeling of the thermoset polyurethane are performed in anisothermal conditions followed by rheological measurements in order to establish rheokinetic model and the viscoelastic behavior of the reactive system according with RRM conditions.

Afterwards, to simulate the RRM, Smoothed Particles Hydrodynamics (SPH) method is applied which is suited method to simulate the fluid flow with free surface such as occurs at RRM. This solver is developed by our team. Modelling and simulating reactive system flow depend on different parameters; the physical phenomena involved are: surface tension force and non-newtonian fluid behavior.

The surface tension method has been successfully applied to simulate RRM using SPH solver taking into account free surface tension force. Surface tension force is given explicitly in the current model. After detecting the boundary particles, the interface is locally fitted by using Lagrangian interpolation polynomial or fitting circle in 2D and by using fitting sphere in 3D, respectively. To study the non-newtonian fluid flow during RRM, a power law describes the evolution of the viscosity versus shear rate was adopted to describe the viscoelastic nature of the reactive fluid during its shaping.

The implementation of surface tension and viscoelasticity allows us to present the wettability of internal surface of the mold and the spreading of different polymers layers.

Keywords : Reactive rotational molding, thermoset polyurethane, rheokinetic, Smoothed Particle Hydrodynamics, surface tension, non-newtonian fluid, simulation.

